Kimya
کیمیا
www.hrsaadati.ir

به نام خدا

شیمی عمومی II

براساس کتاب شیمی عمومی ۲ نوشته ی چارلز مورتیمر

ویرایش اول: مهر ۱۳۹۴

نگارندگان:

دکتر فیروزه منوچهری

عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی (واحد تهران مرکزی)

مهندس حمیدرضا سعادتی

پژوهشگر نانومواد در پژوهشگاه مواد و انرژی

دانشگاه آزاد اسلامی

B = Solids Hg = Liquids Kr = Gases Pm = Not found in nature

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1.00794																	2 He 4.002602
3 Li 6.941	4 Be 9.012182											5 B 10.811	C 12.0107	7 N 14.00674	8 O 15.9994	9 F 18.9984032	10 Ne 20.1797
11 Na 22.989770	12 Mg 24.3050											13 Al 26.581538	14 Si 28.0855	15 P 30.973761	16 S 32.066	17 Cl 35.4527	18 Ar 39.948
19 K 39.0983	20 Ca 40.078	21 Sc 44.955910	22 Ti 47.867	23 V 50.9415	24 Cr 51.9961	25 Mn 54.938049	26 Fe 55.845	27 Co 58.933200	28 Ni 58.6534	29 Cu 63.545	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.92160	34 Se 78.96	35 Br 79.504	36 Kr 83.80
37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.90585	40 Zr 91.224	41 Nb 92.90638	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.90550	46 Pd 106.42	47 Ag 196.56655	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.760	52 Te 127.60	53 I 126.90447	54 Xe 131.29
55 Cs 132.90545	56 Ba 137.327	71 Lu 174.967	72 Hf 178.49	73 Ta 180.94.79	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.217	78 Pt 195.078	79 Au 196.56655	80 Hg 200.59	81 Tl 204.3833	82 Pb 207.2	83 Bi 208.58038	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	103 Lr (262)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 Ds (269)	111 Rg (272)	112 Cn (277)	113 Uut (277)	114 Uuq (277)	115 Uup (277)	116 Uuh (277)		118 Uuo (277)

57 La 138.9055	58 Ce 140.116	59 Pr 140.50765	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.964	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92534	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93032	68 Er 167.26	69 Tm 168.93421	70 Yb 173.04
89 Ac 232.0381	90 Th 232.0381	91 Pa 231.035888	92 U 238.0289	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)

جدول مطالب

فصل ۱: نظریه های اسید و باز...................................٤

۱-۱ مفهوم آرنیوس...٤

۱-۲ مفهوم لوری-برونستد.......................................۵

۱-۳ قدرت اسیدها و بازهای برونستد.......................٦

۱-٤ مفهوم لوویس...۹

۱-۵ مفهوم سیستم حلالی...۱۱

فصل ۲: تعادل های یونی ۱۵

۲-۱ الکترولیت های ضعیف..۱۵

۲-۲ یونش آب..۱۹

۲-۳ pH..۲۰

۲-٤ شناساگرها...۲۲

۲-۵ اثر یون مشترک...۲۳

۲-٦ بافرها...۲٤

۲-۷ معادله ی هندرسون-هاسل باخ.........................۲۷

۲-۸ اسید های چند پروتونی.....................................۲۸

۲-۹ خاصیت اسید و باز محلول های نمک...............۲۹

۲-۹-۱ پیش بینی اسیدی یا بازی بودن نمک........۳۰

۲-۹-۲ محاسبه ی pH محلول های نمک...............۳۱

۲-۱۰ تیتراسیون...۳۳

۲ -۱۱ حاصل ضرب انحلال پذیری.............................۳۹

۲ -۱۲ رسوب دهی و K_{sp}..٤۰

۲ -۱۳ عوامل موثر بر انحلال.....................................٤۱

۲-۱۳-۱ اثر اسید ها و تغییرات pH.........................٤۱

۲-۱۳-۲ اثر یون مشترک.......................................٤۲

۲-۱۳-۳ تشکیل یون کمپلکس (پیچیده) ٤٤

۲ -۱٤ آمفوتر شدن (آمفوتریسم) ٤۵

فصل ۳: ترمودینامیک................۵۱

۳-۱ قانون اول ترمودینامیک....................................۵۱

۳-۲ آنتالپی...۵۲

۳-۲-۱ آنتالپی استاندارد تشکیل ۵٤

۳-۳ آنتروپی مطلق...۵۵

۳-۳-۱ پیش بینی تغییرات آنتروپی ۵٦

۳-۳-۲ محاسبه ی تغییرات آنتروپی.....................۵۷

۳-٤ قانون دوم ترمودینامیک...................................۵۷

۳-٤-۱ آنتالپی منفی و خودبه‌خود بودن ۵۸

۳-٤-۲ آنتروپی (بی نظمی) مثبت و خودبه‌خود بودن...۵۸

۳-۵ انرژی آزاد گیبس (معیاری برای خودبه‌خودی بودن)...۵۹

۳-۵-۱ انرژی آزاد گیبس و ثابت تعادل ٦۰

۳-۵-۲ ثابت های تعادل و دما.............................٦۱

فصل ٤: الکتروشیمی.................٦۷

٤-۱ واکنش های اکسایش-کاهش (ردوکس)..........٦۷

٤-۲ سلول های الکتروشیمیایی.............................٦۷

٤-۲-۱ سلول گالوانی (ولتایی).............................٦۸

٤-۳ سلول های الکتروشیمیایی و برق....................۷۰

٤-٤ استفاده از پتانسیل کاهشی استاندارد ۷۳

٤-۵ پتانسیل کاهشی استاندارد و انرژی آزاد ۷٤

٤-٦ E^o، ΔG^o و K^o...۷٦

٤-۷ تأثیر غلظت بر پتانسیل پیل..........................۷۷

٤-۲-۲ سلول های غلظتی...................................۷۸

فصل ۱: نظریه های اسید و باز

در طول تاریخ شیمی مفاهیم گوناگونی از اسید و باز ارائه شده است. عده ای در ابتدا بر اساس شواهد این مواد را دسته بندی می کردند. به عنوان مثال اسید ها را موادی ترش مزه و باز ها را موادی تلخ می نامیدند. یا مثلاً اسید در نظر تعدادی از شیمیدان‌ها تنها به موادی اطلاق می شد که رنگ تورنسل را قرمز کند یا باز ماده ای بود که رنگ تورنسل را آبی کند.

۱–۱ مفهوم آرنیوس

بلأخره در سال ۱۸۸۷ سوانت آرنیوس اولین نظریه ی اسید و باز را بر پایه ی واکنش میان این مواد ارائه داد:

❋ اسید ماده ای است که در محلول آبی یون های H^+ (یون پروتون) آزاد یا تولید کند.

❋ باز ماده ای است که در محلول آبی یون های OH^- (یون هیدروکسید) آزاد یا تولید کند.

در تعریف آرنیوس دو نکته ی مهم وجود دارد. اول این که او حلال تمامی واکنش ها را آب در نظر گرفته است و این از ضعف‌های نظریه ی آرنیوس به شمار می آید. دوم این که او به آزاد یا تولید کردن اشاره کرده است. در واقع وقتی می گوییم ماده ای در آب یون H^+ آزاد کرده است یعنی این که H^+ جزئی از ساختار آن ماده بوده که در حین واکنش آزاد شده است. مانند واکنش زیر:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

اما اگر H^+ در ساختار ماده وجود ندا شته با شد ولی در فراورده ها موجود با شد، می گوییم که H^+ در این واکنش تولید شده است. مانند واکنش زیر:

$$N_2O_5(s) + H_2O(l) \rightarrow 2H^+(aq) + 2NO_3^-(aq)$$

در مورد باز ها هم همینطور است. اگر OH^- در ساختار آن ها وجود داشته باشد، آن را در واکنش با آب آزاد می کند:

$$NaOH(aq) + H_2O(l) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq) + H_2O$$

و اگر OH^- در ساختار باز موردنظر ما وجود نداشته باشد می‌گوییم که OH^- در واکنش با آب تولید شده است. مانند واکنش زیر:

$$Na_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow 2Na^+(aq) + 2OH^-(aq)$$

نکته: یک بار دیگر به واکنش دی نیتروژن پنتواکسید (N_2O_5) و سدیم اکسید (Na_2O) توجه کنید. در اولی اکسید یک نافلز با آب واکنش داده و تولید اسید کرده است. به طور کلی می توان گفت که اکسید بسیاری از نافلزات با آب واکنش می دهند و تولید اسید می کنند در نتیجه این مواد را **اکسید های اسیدی** یا **آنیدرید اسید** می نامیم.
در دومی اکسید یک فلز با آب واکنش داده و تولید باز کرده است. به طوری کلی می توان گفت که اکسید بسیاری از فلزات در آب حل می شوند و باز تولید می کنند. اکسید فلزات را **اکسید های بازی** یا **آنیدرید باز** می نامیم.

۱–۲ مفهوم لوری–برونستد

از آن جایی که نقص بزرگ نظریه ی آرنیوس در مورد اسید و باز، تکیه بر واکنش های آبی و استفاده از آب به عنوان حلال بود، در سال ۱۹۲۳ یوهان برونستد و تامس لوری به صورت جداگانه اما همزمان یک مفهوم مشترک و جامع تر از اسید و باز ارائه دادند:

* اسید ماده ای است که در واکنش با یک باز، یون H^+ (یون پروتون) خود را از دست بدهد.

* باز ماده ای است که در واکنش با یک اسید، یون H^+ از دست رفته ی اسید را بپذیرد.

به واکنش نمادین $HA + B \rightarrow HB^+ + A^-$ توجه کنید. در این واکنش HA اسیدی است که در ساختار خود H^+ دارد و B یک باز است. در این واکنش اسید–باز، HA، یون پروتون خود (H^+) را به باز می دهد و به همین خاطر در فراورده ها، HB^+ داریم و خود A که یون پروتون خود را از دست داده است، تبدیل به یون A^- می شود.

نکته: برخی از مواد مانند آب (H_2O) می توانند طبق نظر یه ی لوری–برونستد هم اسید باشند و هم باز. آب می تواند هم یک یون پروتون دریافت کرده و تبدیل به H_3O^+ شود و هم یک یون پروتون از دست داده و تبدیل به OH^- گردد. به چنین ترکیباتی که هم می توانند نقش اسید و هم باز را ایفا کنند، **آمفی پروتیک** یا دو خصلتی گویند.

NH_3، HSO_4^- و HPO_4^{2-} از جمله مواد آمفی پروتیک می باشند.

واکنش خنثی شدن در سیستم آرنیوس را بر اساس مفهوم مواد آمفی پروتیک چگونه توجیه می کنید؟

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O$$

در واقع تکیه ی مفهوم لوری–برونستد بر واکنش میان اسید و باز بوده و توجهی به حلال ندارد. از طرف دیگر نمی توان اسیدی بودن موادی مانند آنیدریدهای اسید یا آنیدریدهای باز که در ساختار اسیدشان H^+ وجود ندارد را توجیه کرد.

یکی از واکنش هایی که در این فصل و فصل های بعدی بسیار با آن سر و کار خواهیم داشت، واکنش استیک اسید با آب است که می خواهیم از طریق این واکنش با مفهوم اسید و باز مزدوج آشنا شویم:

$$\underbrace{C_2H_3O_2H}_{\text{Acetic Acid}}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + \underbrace{C_2H_3O_2^-}_{\text{Acetate ion}}(aq)$$

در این واکنش استیک اسید هیدروژن اسیدی خود را از دست داده و آب آن هیدروژن را پذیرفته و تبدیل به H_3O^+ شده است. در انتها هم یون استات از استیک اسید باقی مانده است. حالا واکنش را در جهت برگشت در نظر بگیرید:

$$H_3O^+(aq) + \underbrace{C_2H_3O_2^-}_{\text{Acetate ion}}(aq) \rightleftharpoons \underbrace{C_2H_3O_2H}_{\text{Acetic Acid}}(aq) + H_2O(l)$$

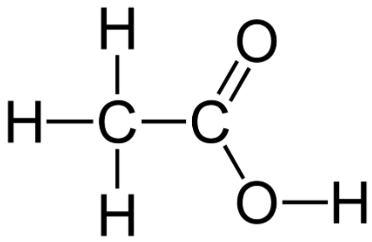
این بار H_3O^+ هیدروژن اسیدی (یا همان یون پروتون) خود را از دست می دهد (نقش اسید را دارد) و یون استات آن هیدروژن را می پذیرد (نقش باز را دارد). پس می بینیم که یون حاصل از اسید در یک واکنش اسید–باز و در طرف برگشت نقش یک باز را ایفا کرده است. به چنین باز هایی که حاصل از یک اسیدی که هیدروژن خود را از دست داده است می باشند، **باز مزدوج** می گوییم. در کنار آن آب در واکنش رفت نقش یک باز را ایفا می کند و یون H^+ را می پذیرد اما یون حاصل از آن در واکنش برگشت (H_3O^+) یک هیدروژن اسیدی به یون استات می دهد و نقش اسید دارد.

به چنین یون هایی که حاصل از پذیرفتن یک هیدروژن از یک باز هستند اما نقش یک اسید را ایفا می کنند، **اسید مزدوج** می گوییم.

در برخی از کتاب ها به جای نوشتن عبارت اسید یا باز مزدوج، اسید ها و باز های یک واکنش را شماره گذاری می کنند به نحوی که اسید سمت چپ و باز حاصل از آن در سمت راست، به ترتیب اسید ۱ و باز ۱ نام می گیرند و باز سمت چپ و اسید حاصل از آن در سمت راست، به ترتیب باز ۲ و اسید ۲ نام می گیرند.

$$\underbrace{C_2H_3O_2H}_{\text{Acid 1}}(aq) + \overset{\text{Base 2}}{H_2O}(l) \rightleftharpoons \overset{\text{Acid 2}}{H_3O^+}(aq) + \underbrace{C_2H_3O_2^-}_{\text{Base1}}(aq)$$

اگر در واکنش استیک اسید با آب دقت کرده باشید، این هیدروژن متصل به O است که از ساختار استیک اسید جدا می شود و به عنوان یون پروتون عمل می کند. یه هیدروژن هایی که نقش یون پروتون را بازی کنند، هیدروژن اسیدی می گوییم. اما چرا سایر هیدروژن های ساختار استیک اسید جدا نشدند؟ چرا تنها هیدروژن متصل به O؟ در تعریف **هیدروژن اسیدی** می توان گفت هیدروژنی در ترکیب که بتوان آن را با یک فلز طی یک واکنش جایگزین کرد، هیدروژن اسیدی می گوییم. در اینجا تنها هیدروژنی که می توان به جای آن اتم فلزی مثبتی مانند Na^+ را جایگزین کرد، همان هیدروژن متصل به اکسیژن است. برای یافتن چرایی این مطلب به آدرس

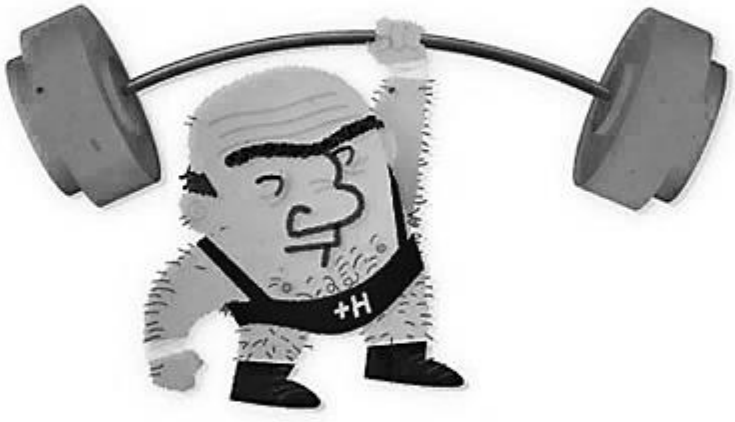


شکل ۱ ساختار مولکولی استیک اسید

نحوه تشخیص هیدروژن اسیدی

http://www.chem.sc.edu/faculty/shimizu/۳۳۳/Chem_۳/۳۳۳a.i.html

۱–۳ قدرت اسیدها و بازهای برونستد



حالا که تا حدودی با نحوه ی تشخیص اسید ها و باز ها آشنا شده ایم، این سؤال پیش می آید که از کجا بفهمیم دو اسید از نظر قدرت نسبت به یکدیگر چگونه اند؟ مثلاً HCl قوی تر است یا HI؟ با توجه به تعریف لوری-برونستد از اسید و باز می توانیم بگوییم که در این مفهوم، اسیدی قوی تر است که راحت تر هیدروژن اسیدی خود را از دست بدهد و بازی قوی تر است که راحت تر هیدروژن اسیدی را بپذیرد. به عنوان مثال HCl اسیدی قوی تر نسبت به H_2S می باشد. یکی از روش هایی که می توانیم قدرت اسید ها را با یکدیگر مقایسه کنیم، الکترونگاتیوی است.

الکترونگاتیوی میزان تمایل عناصر و اتم ها برای جذب الکترون (بار منفی) را نشان می دهد. مسلم است که هرچه یک اتم تمایل بیشتری برای جذب بار منفی داشته باشد، تمایل بیشتری برای دفع بار مثبت خواهد داشت. بار هیدروژن اسیدی یا همان یون پروتون هم مثبت است. پس می گوییم که هرچه پایه ی یک اسید الکترونگاتیوی بالاتری داشته باشد، راحت تر هیدروژن اسیدی خود را از دست می دهد و اسید قوی تری خواهد بود.

H ۲,۲۰																	He
Li ۰,۹۸	Be ۱,۵۷											B ۲,۰۴	C ۲,۵۵	N ۳,۰۴	O ۳,۴۴	F ۳,۹۸	Ne
Na ۰,۹۳	Mg ۱,۳۱											Al ۱,۶۱	Si ۱,۹۰	P ۲,۱۹	S ۲,۵۸	Cl ۳,۱۶	Ar
K ۰,۸۲	Ca ۱,۰۰	Sc ۱,۳۶	Ti ۱,۵۴	V ۱,۶۳	Cr ۱,۶۶	Mn ۱,۵۵	Fe ۱,۸۳	Co ۱,۸۸	Ni ۱,۹۱	Cu ۱,۹۰	Zn ۱,۶۵	Ga ۱,۸۱	Ge ۲,۰۱	As ۲,۱۸	Se ۲,۵۵	Br ۲,۹۶	Kr ۳,۰۰

شکل ۲ اعداد تقریبی الکترونگاتیوی در جدول تناوبی (بدون واحد)

در جدول تناوبی از چپ به راست الکترونگاتیوی زیاد و از بالا به پایین کم می شود. پس در مقایسه ای میان اسید های حاصل از یک ردیف جدول تناوبی می توان گفت که مثلاً $HNO_3<H_2O<HF$ یا در ردیف دوم $PH_3<H_2S<HCl$ (به خاطر داشته باشید که این مقایسه ها تنها برای هیدریدهای عناصر یک تناوب صادق است و اگر ترکیب پیچیده تر باشد به سادگی نمی توان مقایسه ای انجام داد).

اما اگر بخواهیم میزان قدرت اسـیدی هیدرید های یک گروه را از بالا به پایین بررسـی کنیم دیگر نمی توانیم به الکترونگاتیوی رجوع کنیم. این بار و در این مقایسه به شعاع اتمی می رسیم:

H ۲۵																	He
Li ۱۴۵	Be ۱۰۵											B ۸۵	C ۷۰	N ۶۵	O ۶۰	F ۵۰	Ne
Na ۱۸۰	Mg ۱۵۰											Al ۱۲۵	Si ۱۱۰	P ۱۰۰	S ۱۰۰	Cl ۱۰۰	Ar
K ۲۲۰	Ca ۱۸۰	Sc ۱۶۰	Ti ۱۴۰	V ۱۳۵	Cr ۱۴۰	Mn ۱۴۰	Fe ۱۴۰	Co ۱۳۵	Ni ۱۳۵	Cu ۱۳۵	Zn ۱۳۵	Ga ۱۳۰	Ge ۱۲۵	As ۱۱۵	Se ۱۱۵	Br ۱۱۵	Kr

شکل ۳ اعداد تقریبی شعاع اتمی در جدول تناوبی (بر حسب پیکومتر)

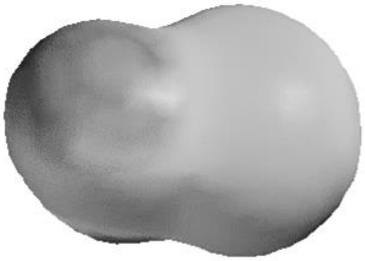
با توجه به این که شعاع اتمی در یک گروه از بالا به پایین به دلیل اضافه شدن بر تعداد لایه های اصلی الکترونی هر عنصر، افزایش می یابد، میزان جاذبه ی هسته نسبت به لایه های انتهایی کم می شود. پیوند کووالانسی فرضی A-B را در نظر بگیرید. هر کدام از عناصر A و B یک الکترون به اشتراک گذاشته اند و الکترون به اشتراک گذاشته شده در آخرین لایه ی الکترونی اتم دیگر قرار دارد. مسلم است که اگر جاذبه ی هسته توان نگه داشتن آن الکترون را نداشته باشد، می تواند خارج شود و پیوند شکسته شود.

به عنوان مثال طول پیوند H-I برابر ۱۶۱ پیکومتر و طول پیوند HBr ۱۴۱ پیکومتر ا ست. به همین دلیل ا ست که هرچه شعاع اتمی یک عنصر بزرگتر شود، راحت تر پیوندش با H شکسته می شود و می تواند یون پروتون خود را آزاد کند. بنابراین می گوییم که در یک گروه از بالا به پایین با توجه به افزایش شعاع اتمی، قدرت ا سیدی نیز افزایش می یابد. مقایسه ی قدرت ا سیدی هیدرید های هالوژن ها هم همین نکته را ثابت می کند: $HF<HCl<HBr<HI$ یا در گروه ۱۶ قدرت اسیدی به صورت $H_2O<H_2S<H_2Se<H_2Te$ می باشد.

در ادامه به این نکته می رسیم که همه ی ا سید ها ممکن است هیدرید یک عنصر نباشند. ممکن است عناصر دیگری نیز در آن ها وجود داشته باشند. دسته ی دیگری از ترکیبات اسیدی که در آن ها قدرت را بر حسب میزان توانایی آزاد کردن یون پروتون می سنجیم، اکسی اسید ها هستند. در این ترکیبات هیدروژن اسیدی به یک اکسیژن و اکسیژن به اتمی دیگر متصل است. یعنی ساختاری مانند $H\overset{a}{-}O\overset{b}{-}Z$ که برای راحتی کار در آن پیوند میان H و O را پیوند a و پیوند میان O و Z را b می نامیم.

چیزی که این ساختار به ما نشان می دهد این است که پیوند a همیشه ثابت بوده و جزئی از ساختار تغییر ناپذیر اکسی اسید ها است در عوض این اتم Z است که تغییر می کند و تغییر در آن می تواند در قدرت اسیدی بودن ماده اثر گذار باشد.

اگر Z یک فلز با الکترونگاتیوی پایین مانند Na یا Mg با شد، ترکیب به یک باز قوی مانند NaOH یا $Mg(OH)_2$ بدل خواهد شد اما اگر Z یک نافلز با الکترونگاتیوی بالا باشد، ترکیب ما یک اسید خواهد شد که قدرت اسیدی آن می توان زیاد یا کم باشد.



شکل ٤ مدل فضایی مولکول HOCl. همانطور که می بینید کلر چگالی بار بیشتری را به سمت خود کشیده است.

هرچقدر الکترونگاتیوی Z بیشتر باشد، چگالی ابر الکترونی موجود در پیوند خود با اکسیژن را بیشتر به سمت خود می کشد. از طرفی الکترونگاتیوی O هم بالا است بنابراین اتم اکسیژن که حالا چگالی کمتری از ابر الکترونی نصیبش شده است، به سراغ پیوند خود با هیدروژن می رود و چگالی بیشتری از ابرالکترونی پیوند خود با هیدروژن را به سمت خودش می کشد. طوری که اکسیژن $\delta-$ و هیدروژن $\delta+$ پیدا می کنند. حالا که اکسیژن بار منفی بیشتری را جذب کرده است، بار مثبت را ساده تر آزاد می کند. بنابراین می گوییم که هرچه Z الکترونگاتیوی بی شتری دا شته با شد، اک سی اسید ما قوی تر خواهد بود. به همین خاطر در مقایسه ی اکسی اسید های هالوژن ها می توان نوشت: $HOI<HOBr<HOCl$.

اما ممکن است همان یک اتم اکسیژن به Z متصل نباشد و اکسیژن های بیشتری به Z متصل باشند. در این حالت هم می توان توجیهی مانند توجیه بالا آورد. هرچه تعداد اکسیژن های متصل به Z بیشتر باشد، مجموع الکترونگاتیوی آن ها هم بیشتر خواهد بود. به همین دلیل بیشتر می توانند چگالی ابر الکترونی را به سمت خود بکشند و ادامه داستان مانند پاراگراف بالا خواهد بود. پس نتیجه می گیریم که هرچه تعداد اکسیژن های متصل به اتم Z بیشتر باشد، اکسی اسید ما قوی تر خواهد بود.

از این رو درباره ی قدرت اسیدی می توان گفت: $HOCl<HOClO<HOClO_2<HOClO_3$

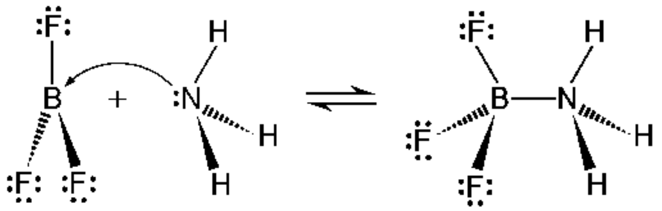
جدول قدرت نسبی برخی از اسید ها و باز مزدوج آن ها در انتهای همین فصل آمده است. به یاد داشته باشید که هرچه یک اسید قوی تر باشد، باز مزدوج آن ضعیف تر خواهد بود. پس نیازی به حفظ کردن قاعده و قانون در مورد قدرت باز ها نیست.

۱–۴ مفهوم لوویس

بعد از ارائه ی مفاهیم آرنیوس و لوری-برونستد که هر دو نقص های بزرگی داشتند، گیلبرت نیوتون لوویس در ۱۹۲۳ نظریه جامع تری را در زمینه ی شناسایی اسید ها و باز ها ارائه داد. در نظریه ی او:

* اسید ماده ای است که یک اوربیتال خالی داشته باشد.

* باز ماده ای است که یک جفت الکترون ناپیوندی داشته باشد و آن جفت الکترون درون اوربیتال خالی اسید قرار گیرد تا پیوند کووالانسی داتیو تشکیل شود.



به عنوان مثال در واکنش میان NH_3 و BF_3 می گوییم که مولکول NH_3 یک جفت الکترون ناپیوندی دارد و بور به عنوان اتم مرکزی BF_3، یک اوربیتال خالی دارد. پس نیتروژن می تواند جفت الکترون خود را وارد اوربیتال خالی بور کند و تشکیل پیوند کووالانسی داتیو دهد. تمامی پیوندهای میان اسید و باز ها در مفهوم لوئیس، از نوع کووالانسی داتیو هستند چراکه هر دو الکترون از یک اتم به اشتراک گذاشته می شوند. در این مثال، NH_3 باز و BF_3 اسید است.

از آن جایی که تعریف لوویس از اسید بسیار جامع تر است، تعداد موادی که قبلاً در نظریه ی لوری-برونستد و یا نظریه ی آرنیوس اسید بوده اند را به طور قابل ملاحظه ای افزایش داده است. تعداد اسید های اضافه شده را می توان به ۵ دسته تقسیم کرد:

نکته: ترکیباتی که در سیستم لوری-برونستد باز به شمار می روند، بر اساس نظریه ی لوویس نیز باز هستند. اما تعریف اسید بر اساس نظریه ی لوویس، تعداد ترکیبات طبقه بندی شده به عنوان اسید را به طور قابل توجهی گسترش می دهد. یک اسید لوویس تنها نیاز به یک اوربیتال خالی برای پذیرش الکترون دارد و یون پروتون تنها نمونه ای از اسید های لوویس است.

۱. اتم ها یا مولکول هایی که هشت تایی ناقص داشته باشند. یعنی اتم هایی که یا ۳ پیوند (۶=۲×۳ الکترون) داده باشند یا کمتر از ۸ الکترون در مدار خود داشته باشند. مانند BF_3 که با سه پیوند کووالانسی، ۶ الکترون را در خود جای داده است و هنوز جای دو الکترون (یک اوربیتال) در آن خالی است یا اتم S که ۶ الکترون در لایه ظرفیت خود دارد اما به هشت تایی نرسیده است و هنوز یکی از اوربیتال های آن خالی است.

$$BF_3 + F^- \rightarrow BF_4^-$$

$$S + SO_3^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-}$$

۲. بسیاری از کاتیون های ساده. مانند Cu^{2+} یا Fe^{3+}. گرچه این مواد ذاتاً هشت تایی ناقص ندارند اما با توجه به الکترون هایی که قبلاً از دست داده و تبدیل به یون شده اند، حالا اوربیتالی خالی برای پذیرش جفت الکترون باز دارند:

$$Cu^{2+} + 4:NH_3 \rightarrow Cu(:NH_3)_4^{2+}$$

$$Fe^{3+} + 6C\equiv N:^- \rightarrow Fe(:N\equiv C)_6^{3-}$$

۳. برخی از ترکیبات فلزی که در تشکیل ترکیباتی مانند کربونیل ها (که از واکنش آن فلز با کربن مونواکسید) تولید می شوند نیز می توانند نقش اسیدی داشته باشند:

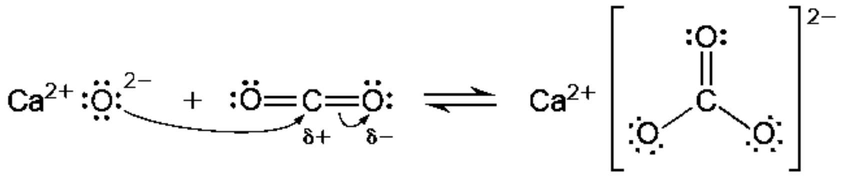
$$Ni + 4\ \overbrace{:C \equiv O:}^{\text{Carbonmonoxide}} \rightarrow \underbrace{Ni(:C = O:)_4}_{\text{Carbonyl}}$$

۴. ترکیباتی که اتم مرکزی آن ها توانایی گسترش لایه ظرفیتی خود را داشته باشد می توانند نقش اسید لوویس را داشته باشند. بسیاری از دانشجویان بر این باورند که عناصر واسطه، زیرلایه ی ۳d یا ۴d را به عنوان آخرین زیرلایه پذیرفته اند. در صورتی که چنین نیست. وقتی اتمی در تناوب چهارم جدول تناوبی قرار دارد، یعنی تمام زیرلایه های تناوب چهارم را نیز دارا است (۴s، ۴p، ۴f) اما زیرلایه های ۴p و ۴f آن ها پر نشده است و آخرین زیرلایه ای که به صورت عادی در آن ها پر می شود، زیرلایه ی ۳d است. بنابراین این عناصر می توانند علاوه بر پیوند هایی که در زیرلایه ی ۳d خود برقرار می کنند، در اوربیتال های ۴p و ۴f نیز الکترون بپذیرند و تشکیل پیوند کووالانسی دهند. این مسئله تنها برای عناصر واسطه صادق نیست. بلکه برخی از نافلزات نیز که زیرلایه ی آن ها به ۳p یا ۴p ختم می شود، می توانند آن را گسترش داده و به ۳d و ۴d برسند:

$$SnCl_4 + 2Cl^- \rightarrow SnCl_6^{2-} \qquad SiF_4 + 2F^- \rightarrow SiF_6^{2-} \qquad PF_5 + F^- \rightarrow PF_6^-$$

همان طور که می بینید در دو واکنش نخست، لایه ظرفیت اتم مرکزی (Sn و Si) از ۸ به ۱۲ الکترون گسترش یافته است؛ و در واکنش سوم، لایه ظرفیتی P از ۱۰ به ۱۲ الکترون گسترش یافته است.

۵. برخی از ترکیبات به علت داشتن یک یا چند پیوند دوگانه در مولکول، خاصیت اسیدی دارند. مثلاً CO_2 که دو پیوند دوگانه با اتم‌های اکسیژن دارد. حال اگر مولکولی مانند CaO که در ساختار آن الکترون ناپیوندی هم وجود دارد بخواهد با CO_2 ترکیب شود، کربن به عنوان اتم مرکزی باید اوربیتالی خالی داشته باشد. لذا یکی از پیوند های دوگانه ی خود را تبدیل به یگانه کرده و الکترون های آن را به اکسیژن می دهد. بدین طریق یک اوربیتال خالی در کربن به وجود می آید. حالا الکترون های ناپیوندی اکسیژنِ کلسیم اکسید، می توانند وارد اوربیتال خالی کربن شوند و تشکیل پیوند داتیو دهند. به همین خاطر CO_2 یکی از اسیدهای دسته ی لوؤیس شناخته می شود.



در اسید و باز لوؤیس این نکته را مد نظر قرار دهید که اگر در یک سامانه، یک ترکیب اسید-باز مانند HCl (H^+ اسید و Cl^- باز) به همراه باز قوی تری وجود داشته باشد، باز قوی تر می تواند جای باز ضعیف تر را بگیرد. به عنوان مثال:

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

در این واکنش، H_2O باز قوی تری نسبت به A^- محسوب می شود و به همین خاطر جای آن را گرفته است. چون باز قوی تر جفت الکترون خود را وارد اوربیتال اسید در هسته ی آن کرده است، آن را **هسته دوست** می نامیم و واکنشی که در آن یک باز قوی جایگزین یک باز ضعیف شود را واکنش هسته دوستی می نامیم.

حال اگر اسیدی به جای اسید ضعیف تری با شرایط مشابه بنشیند، چون اسید قوی تر تمایل بیشتری برای گرفتن الکترون دارد آن را **الکترون دوست** و واکنش آن را واکنش **الکترون دوستی** می نامیم. مانند واکنش زیر:

$$COCl_2 + AlCl_3 \rightarrow COCl^+ + AlCl_4^-$$

۱–۵ مفهوم سیستم حلالی

از سیستم آرنیوس به خاطر داریم که اسید در آب، H^+ تولید یا آزاد می کرد و باز ماده ای بود که در آب، OH^- تولید یا آزاد کند. تأکید ما در سیستم آرنیوس تکیه بر حلال آبی بود.

❃ اسید ماده ای است که کاتیون مشخص حلال را تولید کند.

❃ باز ماده ای است که آنیون مشخص حلال را تولید کند.

H^+ کاتیون آب است و وقتی اسیدی در حلال آبی H^+ آزاد می کند، کاتیون حلال خود را آزاد کرده است. در همین حال OH^- آنیون آب است و وقتی باز در حلال آبی OH^- آزاد می کند، آنیون حلال خود را آزاد کرده است.

سیستم آبی تنها یکی از نمونه های سیستم حلالی است. در میان حلال های مختلف (به غیر از آب)، آمونیاک بیشتر از همه بررسی شده است. کاتیون آمونیاک NH_4^+ و آنیون آن NH_2^- است. این ماده مانند آب، در حالت خالص، رسانایی بسیار کمی دارد و معادله ی خود-یونش آن به صورت زیر است:

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

حال هر ماده ای بتواند در محلول آمونیاک، NH_4^+ آزاد و یا تولید کند اسید است و هر ماده ای بتواند NH_2^- آزاد و یا تولید کند، باز است. برای ردیابی واکنش های اسید-باز در آمونیاک مایع نیز می توان از شناساگرهای مختلف استفاده کرد. به عنوان مثال اگر پتاسیم آمید (KNH_2) در آمونیاک بریزیم، می تواند NH_2^- آزاد کند پس خاصیت بازی دارد و اگر شناساگر فنول فتالئین در این ترکیب بریزیم، رنگ آن قرمز می شود که به معنای محلول بازی در آمونیاک است. سپس اگر مقداری مشخص از آمونیوم کلرید (NH_4Cl) را به ترکیب قبل اضافه کنیم، می بینیم که رنگ شناساگر بی رنگ می شود چون آمونیوم کلرید اسید است و باز قبلی را خنثی می کند (فنول فتالئین در محلول های اسیدی آمونیاک، بی رنگ است).
اگر کاتیون و آنیون حلال با هم ترکیب شوند، خود حلال به وجود می آید که به این واکنش، **واکنش خنثی شدن در سیستم حلالی** می‌گوییم. به عنوان مثال در آمونیاک داریم:

$$NH_4^+ + NH_2^- \rightleftharpoons 2NH_3$$

مفاهیم کلیدی:

برخی از مفاهیم مهم این فصل، در زیر آورده شده است. این بخش مستقیماً از کتاب شیمی عمومی مورتیمر قرار داده شده است.

اسید آرنیوس ترکیبی که در آب حل شود و یون های $H^+(aq)$ آزاد یا تولید کند.

باز آرنیوس ترکیبی که در آب حل شود و یون های $OH^-(aq)$ آزاد یا تولید کند.

خنثی سازی آرنیوس واکنشی است که در آن H^+ یک اسید و OH^- یک باز با هم واکنش دهند و آب تولید کنند.

اسید برونستد مولکول یا یونی است که بتواند پروتون بدهد.

باز برونستد مولکول یا یونی است که بتواند پروتون بپذیرد.

ماده ی آمفی پروتیک ماده ای است که بتواند با از دست دادن پروتون، نقش اسید برونستد و با گرفتن پروتون، کار یک باز برونستد را انجام بدهد.

اسید لوؤیس ترکیبی است که بتواند با جفت الکترون داده شده به وسیله ی یک باز، یک پیوند کووالانسی تشکیل دهد؛ ماده ی الکترون دوست نیز نامیده می شود.

باز لوؤیس ماده ای است که بتواند با دادن یک جفت الکترون به یک اسید لوؤیس، یک پیوند کووالانسی تشکیل دهد؛ ماده ی هسته دوست نیز نامیده می شود.

جانشینی الکترون دوستی واکنشی که در آن یک اسید لوؤیس، جای اسید لوؤیس ضعیف تری را در یک کمپلکس اسید و باز می گیرد؛ جانشینی اسید لوؤیس نیز نامیده می شود.

جانشینی هسته دوستی واکنشی است که در آن یک باز لوؤیس، جای باز لوؤیس ضعیف تری را در یک کمپلکس اسید-باز می گیرد؛ جانشینی باز لوؤیس نیز نامیده می شود.

اسید سیستم حلالی ماده ای است که بتواند کاتیون ویژه ی حلال را تولید یا آزاد کند.

باز سیستم حلالی ماده ای است که بتواند آنیون ویژه ی حلال را تولید یا آزاد کند.

جدول ۲-۱ قدرت اسیدی و بازی برخی از مواد

افزایش قدرت اسیدی (↑)	اسید	باز	افزایش قدرت بازی (↓)
	$HClO_4$	ClO_4^-	
	HCl	Cl^-	
	HNO_3	NO_3^-	
	H_3O^+	H_2O	
	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	
	$HC_2H_3O_2$	$C_2H_3O_2^-$	
	H_2CO_3	HCO_3^-	
	H_2S	HS^-	
	NH_4^+	NH_3	
	HCN	CN^-	
	HCO_3^-	CO_3^{2-}	
	HS^-	S^{2-}	
	H_2O	OH^-	
	NH_3	NH_2^-	
	H_2	H^-	

مسائل فصل اول:

مفهوم آرنیوس

۱. چه تعداد از موارد زیر اسید آرنیوس هستند؟ آن ها را مشخص کنید:

الف) H_2O ب) $Ca(OH)_2$ ج) H_3PO_4 د) HI

۲. چه تعداد از موارد زیر باز آرنیوس هستند؟ آن ها را مشخص کنید:

الف) CH_3COOH ب) HOH ج) CH_3OH د) H_2NNH_2

مفهوم لوری-برونستد

۳. فرمول باز مزدوج را برای موارد زیر بنویسید:

الف) HCl ب) H_2CO_3 ج) H_2O د) HPO_4^{2-} هـ) NH_4^+ و) HS^-

۴. فرمول اسید مزدوج را برای موارد زیر بنویسید:

الف) NH_3 ب) NH_2^- ج) O^{2-} د) SO_4^{2-} هـ) H_2O و) $H_2AsO_4^-$

۵. در هر معادله، اسید، باز و اسید و باز مزدوج را مشخص کنید:

۱. $NH_3 + H_3PO_4 \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2PO_4^-$

۲. $CH_3O^- + NH_3 \rightleftharpoons CH_3OH + NH_2^-$

۳. $HPO_4^{2-} + HSO_4^- \rightleftharpoons H_2PO_4^- + SO_4^{2-}$

۴. $NH_4^+ + CN^- \rightleftharpoons NH_3 + HCN$

۵. $H_2O + HS^- \rightleftharpoons OH^- + H_2S$

۶. $HSO_3^- + CH_3NH_2 \rightleftharpoons SO_3^{2-} + CH_3NH_3^+$

۶. واکنش خنثی شدن در سیستم آرنیوس را در مدل لوری-برونستد چگونه می توان تفسیر کرد؟

قدرت اسید ها و باز های برونستد

۷. قدرت اسیدی AsH_3، H_2Se و HBr را با هم مقایسه کنید. قدرت اسیدی هیدرید های عناصر یک تناوب چگونه تغییر می کند؟

۸. قدرت اسیدی H_2S، H_2Se و H_2Te را با هم مقایسه کنید. قدرت اسیدی هیدرید های عناصر یک گروه چگونه تغییر می کند؟

۹. در هریک از زوج های زیر، کدام ترکیب قدرت اسیدی بیشتری دارد؟

۱. H_3AsO_4 یا H_3PO_4
۲. H_3AsO_4 یا H_3AsO_3
۳. H_2SO_4 یا H_2SO_3
۴. H_3BO_3 یا H_2CO_3
۵. H_2Se یا HBr

۱۰. در هریک از زوج های زیر، کدام ترکیب قدرت بازی بیشتری دارد؟

۱. HSO_3^- یا HSO_4^-
۲. O^{2-} یا S^{2-}
۳. BrO_3^- یا IO_3^-
۴. SO_4^{2-} یا PO_4^{3-}
۵. ClO_3^- یا ClO_2^-

مفهوم لوویس

۱۱. اسید و باز لوویس را در واکنش های زیر مشخص کنید:

۱. $Na^+ + 6H_2O \rightleftharpoons Na(H_2O)_6^+$
۲. $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$
۳. $F^- + BF_3 \rightleftharpoons BF_4^-$
۴. $Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H_3O^+$
۵. $H_2O + H^- \rightleftharpoons OH^- + H_2$
۶. $4CO + Ni \rightleftharpoons Ni(CO)_4$

۱۲. نوع واکنش های زیر را (از لحاظ هسته دوستی یا الکترون دوستی) مشخص کنید:

۱. $CH_3I + OH^- \rightarrow CH_3OH + I^-$
۲. $S^{2-} + H_2O \rightarrow HS^- + OH^-$
۳. $Br_2 + FeBr_3 \rightarrow Br^+ + FeBr_4^-$
۴. $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$
۵. $HONO_2 + H^+ \rightarrow NO_2^+ + H_2O$
۶. $Ge + GeS_2 \rightarrow 2GeS$
۷. $CH_3Cl + AlCl_3 \rightarrow CH_3^+ + AlCl_4^-$
۸. $O^{2-} + H_2O \rightarrow 2OH^-$
۹. $NH_3 + H^- \rightarrow H_2 + NH_2^-$
۱۰. $NO^+ + H_2O \rightarrow H^+ + HNO_2$

فصل ۲: تعادل های یونی

در فصل قبل در مورد نحوه ی تشخیص اسید و باز گفتیم و این که در مقام مقایسه، چگونه می توان اسیدی را قوی و اسیدی را ضعیف نامید. اگر در مثال ها و پرسش های فصل پیش دقت می کردید، برخی از واکنش ها تعادلی بود. علت تعادلی بودن این واکنش های اسید-باز و محاسبات مربوط به آن ها را در این فصل بررسی می کنیم.

۱–۱ الکترولیت های ضعیف

به هر ماده ای که بتواند در حلال، به یون های سازنده ی خود تبدیل شود، الکترولیت گفته می شود. به عنوان مثال HCl در آب می تواند مطابق واکنش $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ به یون های سازنده اش تبدیل شود. پس HCl یک الکترولیت است. حال اگر در الکترولیت، یک ماده به صورت تقریباً کامل یونیده شود، آن الکترولیت قوی خواهد بود. باز هم مانند HCl که تقریباً تمام آن به یون های سازنده اش تبدیل می شود اما اگر یک الکترولیت به میزان بسیار کمی به یون های سازنده اش تبدیل شود، ضعیف خواهد بود مانند اسید ها یا باز های ضعیف:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

الکترولیت های ضعیف با یون های سازنده ی خود در تعادل هستند. پس قوانین تعادل نیز برای آن ها صادق است. یکی از اصلی ترین موارد در تعادل های شیمیایی، محاسبه ی ثابت تعادل می باشد که از طریق آن می توان میزان پیشرفت واکنش را به دست آورد. در یک واکنش فرضی به شکل $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$، ثابت تعادل از طریق رابطه ی زیر به دست می آمد:

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

حال بیاییم عبارت ثابت تعادل را برای الکترولیت ضعیفی مانند استیک اسید ($CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$) بنویسیم:

$$K = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

از آن جایی غلظت جامدات و مایعات در یک واکنش تعادلی ثابت می ماند، می توان غلظت آب را در این معادله حذف کرد که ثابت تعادل به شکل زیر در می آید:

$$K = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

از آن جایی که در این عبارت K را برای یک اسید ضعیف (الکترولیت ضعیف اسیدی) نوشته ایم، می توان زیروند a را به K افزود و به جای K از K_a استفاده کرد. K_a به معنی ثابت تعادل اسید ضعیف می باشد.

گفتیم که با استفاده از ثابت تعادل، می توان میزان پیشرفت واکنش را تشخیص داد. در این جا واکنش های ما که مربوط به الکترولیت های ضعیف هستند، با یونش همراه اند. یعنی ماده ی اصلی به یون های سازنده اش تبدیل می شود. یکی دیگر از راه های پیدا کردن میزان پیشرفت واکنش در الکترولیت های ضعیف، استفاده از **درجه ی تفکیک یونی** است که میزان تفکیک را نشان می دهد. مثلاً وقتی می گوییم که یک الکترولیت به میزان ۲۰ درصد یونیده شده است، یعنی از هر ۱۰۰ مول الکترولیت، ۲۰ مول آن به یون تبدیل می شود.

مثال ۲-۱: اگر محلول 0/10 M استیک اسید (CH_3COOH) به میزان ۱/۳۴ % یونیده شود، ثابت یونش (K_a) استیک اسید را در این محلول به دست آورید.

پاسخ: در ابتدا معادله ی یونش استیک اسید را می نویسیم:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

به هنگام یونش الکترولیت های ضعیف، غلظت یون هایی که در فراورده داریم با هم برابر هستند. اما این غلظت چگونه به دست می آید؟ پاسخ در درصد یونیده شدن است. مطابق با داده های مسئله، اگر استیک اسید ۱۰۰ مولار داشتیم، وقتی ۱.۳۴ % یونیده شود، این بدان معنی بود که از ۱۰۰ مول، ۱.۳۴ مول آن تبدیل به یون های سازنده شده است. حالا به جای ۱۰۰ مولار، ۰.۱ مولار داریم:

$$\frac{100M}{1.34} = \frac{0.1M}{x?} \Rightarrow x = 0.00134$$

غلظت هر دو ماده ی CH_3COO^- و H_3O^+ با هم برابر است. حال می توانیم رابطه ی ثابت یونش را بنویسیم:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(0.00134)(0.00134)}{(0.1-0.00134)} = 1.82\times10^{-5}$$

تمرین ۳-۱: پروپانوییک اسید ($HC_3H_5O_2$)، یک اسید ضعیف تک پروتونی است که به میزان ۰/۷۲ % یونیده می شود. ثابت یونش این اسید را به دست آورید (غلظت پروپانوییک اسید ۰/۲۵ مولار است).

مثال ۲-۲: غلظت تمام اجزای موجود در استیک اسید 1.00M را به دست آورید (K_a برای استیک اسید برابر 1.8×10^{-5} است).

پاسخ: در این مسئله میزان و درصد یونش را نداریم که بتوانیم غلظت یون های تشکیل شده را به دست آوریم. پس این غلظت ها را برابر x در نظر می گیریم:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)(x)}{(1-x)} = 1.8\times10^{-5}$$

$$1.8\times10^{-5}\times(1-x) = x^2 \Rightarrow x^2 + (1.8\times10^{-5})x - 1.8\times10^{-5} = 0$$

برای حل این معادله درجه دوم به صورت زیر عمل می کنیم:

$$ax^2 + bx + c = 0 \Rightarrow x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2-4ac}}{2a}$$

$$\rightarrow x = \frac{-(1.8\times10^{-5}) \pm \sqrt{(1.8\times10^{-5})^2 - 4(-1.8\times10^{-5}\times0.25)}}{2} \Rightarrow x = 4.2\times10^{-3}M$$

بنابراین:

$$[H_3O^+]=[CH_3COO^-]=4.2\times10^{-3}M$$

$$[CH_3COOH]=1-(4.2\times10^{-3})=0.9958M$$

همانطور که می بینید غلظت استیک اسید بعد از یونش از ۱ مولار به ۰.۹۹۵۸ رسیده است. این بدان معنی است که چندان تغییری نداشته ایم و شاید بتوان از $1-(4.2\times10^{-3})$ چشم پوشی کرد. گفتیم که ثابت یونش و ثابت تعادل، میزان پیشرفت واکنش را نشان می دهند. وقتی ثابت یونش ما بسیار کوچک است، این بدان معنی ست که واکنش ما پیشرفت خیلی زیادی نداشته است. یعنی واکنش دهنده ی ما تا حد زیادی به فراورده تبدیل نشده است. در اینجور مواقع ما مجاز به صرف نظر کردن از مقدار کاسته شده از واکنش دهنده هستیم. اگر در مسئله ی بالا این مسئله را رعایت کنیم خواهیم داشت:

$$K_a=\frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}=\frac{(x)(x)}{1}=1.8\times10^{-5}$$

$$\rightarrow x^2=1.8\times10^{-5}\Rightarrow x=4.2\times10^{-3}M$$

می بینیم که پاسخ به دست آمده از این راه، با پاسخ به دست آمده از حل معادله ی درجه دوم چندان فرقی ندارد. به خاطر داشته باشیم که تنها اگر ثابت یونش ما 10^{-5} و یا کوچکتر بود، اجازه ی صرف نظر کردن داریم.

تمرین ۲-۲: ثابت یونش لاکتیک اسید ($HC_3H_5O_3$) برابر 1.5×10^{-4} است. غلظت تمام اجزای موجود در محلول ۰.۱۶ مولار این محلول چقدر است (لاکتیک اسید یک اسید ضعیف است)؟

مثال ۲-۳: غلظت تمام اجزای موجود در محلولی به حجم ۱ لیتر که با رقیق کردن ۰.۱۰mol از HCl و ۰.۵۰ mol از $NaCH_3COO$ تهیه شده است را به دست آورید (K_a برای استیک اسید برابر 1.8×10^{-5} است).

پاسخ: سیستم تعادلی یک الکترولیت ضعیف را می توان از ترکیباتی که یون های آن الکترولیت ضعیف را تأمین می کنند، تهیه کرد. در این جا اگر HCl و $NaCH_3COO$ با هم واکنش دهند داریم:

$$HCl+NaCH_3COO\rightarrow NaCl+\underline{CH_3COOH}$$

می بینیم که در فراورده های این واکنش، یک الکترولیت ضعیف وجود دارد و این الکترولیت ضعیف می تواند با یون های سازنده ی خود در تعادل قرار بگیرد. این نکته را به خاطر دا شته با شیم که HCl و $NaCH_3COO$ هر دو از الکترولیت های قوی هستند. در نتیجه همان طور که پیشتر گفته شد، الکترولیت های قوی تمامی غلظت خود را به یون های سازنده ی خود تبدیل می کنند. بنابراین می توان فرض کرد که پیش از رسیدن سیستم به حالت تعادل، غلظت H^+ برابر ۰.۱۰M و غلظت CH_3COO^- برابر با ۰.۵۰ M است.

$$\underbrace{NaCH_3COO}_{0.50M} \rightarrow \overset{0.50M}{Na^+} + \underbrace{CH_3COO^-}_{0.50M}$$

$$\underset{0.10M}{HCl} \rightarrow \underset{0.10M}{Cl^-} + \overset{0.10M}{H^+}$$

نکته: عنا صر فلزی گروه های اول و دوم، به علت داشـــتن الکتروپوزتیوی بالا و عنا صر نافلزی گروه های ۱۶ و ۱۷ به علت داشـــتن الکترونگاتیوی بالا می توانند الکترولیت های قوی بسازند.

حال اگر x را برابر با عده ی مول های اســـتیک اســـید در حال تعادل در یک لیتر در نظر بگیریم، غلظت های تعادلی عبارتند از:

$$\underbrace{CH_3COOH}_{xM} \rightleftharpoons \underset{(0.10-x)M}{H^+} + \underbrace{CH_3COO^-}_{(0.50-x)M}$$

دقت دا شته با شید که در م سائل قبل، یون ها از تجزیه ی ا ستیک ا سید به د ست می آمدند اما در این م سئله، ا ستیک ا سید ا ست که از ترکیب یون های خود به د ست می آید. حالا می توانیم با قرار دادن مقادیری که داریم در عبارت K_a بنویسیم:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(0.1-x)(0.5-x)}{x} = 1.8\times10^{-5}$$

در این معادله همانطور که می بینید ثابت تعادل بسیار کوچک ا ست. پس می توان نتیجه گرفت که مخرج ما (x) بسیار بزرگ بوده و در برابر عدد هایی مانند ۰.۱ و ۰.۵ نمی توان از آن صرف نظر کرد. پا سخ این م سئله را می توان با حل این معادله ی درجه دوم به د ست آورد اما راه حل ساده تر آن ا ست که فرض کنیم واکنش تا حد ممکن به سمت چپ می رود. در این صورت واکنش دهنده ی محدود کننده ی ما H^+ خواهد بود چرا که غلظت کمتری دارد.

$$\underbrace{CH_3COO^-}_{0.5-0.1=0.4M} + \underset{0.1-0.1=0M}{H^+} \rightarrow \underbrace{CH_3COOH}_{0.1M}$$

حالا می گوییم که ا ستیک ا سید به وجود آمده که غلظت یک مولار هم دارد، به صورت تعادلی به یون های خود تفکیک می شود:

$$\underbrace{CH_3COOH}_{0.1M-x} \rightleftharpoons \underbrace{CH_3COO^-}_{0.4M+x} + \underset{+x}{H^+}$$

حالا اعداد به دست آمده را در عبارت ثابت یونش جایگذاری می کنیم:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)(0.4+x)}{0.1} = 1.8\times10^{-5} \Rightarrow x = 4.5\times10^{-6}M$$

آنچه برای ثابت یونش یک اسیدهای ضعیف گفته شد، برای ثابت یونش بازهای ضعیف نیز صدق می کند و آن را با K_b نشان می دهیم.
یکی از معروف ترین باز های ضعیف که در آب تبدیل به یون های خود می شود، آمونیاک (NH_3) است. معادله ی شیمیایی واکنش برگشت پذیر آن به صورت زیر است:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

در صورت ثابت فرض شدن غلظت آب در این معادله، عبارت ثابت یونش آن به صورت زیر خواهد بود:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

تمرین ۲-۳: غلظت تمام اجزای موجود در محلولی که از افزودن ۱۵۰ mL از ۰/۴۵M NH_4Cl به ۳۰۰ mL از ۰/۳۰M NaOH به دست آمده است را بیابید (مقدار ثابت یونش برای آمونیاک برابر 1.8×10^{-5} می باشد).

۲-۲ یونش آب

آب خالص، الکترولیت بسیار ضعیفی است که مطابق با معادله ی: $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ یونیده می شود. فرم ساده ی این معادله به صورت زیر است:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

از آنجایی که در این معادله آب هم نقش اسید و هم نقش باز را ایفا می کند، اگر بخواهیم عبارت ثابت یونش را برای معادله ی بالا (در صورت ثابت فرض شدن غلظت آب خالص) بنویسیم، نه از K_a و نه از K_b استفاده می کنیم؛ بلکه آن را با K_w و با نام **ثابت تفکیک آب** نشان خواهیم داد:

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

مقدار K_w اندازه گیری شده و برابر 1×10^{-14} است. اگر این عدد را در عبارت بالا قرار دهیم، و با توجه به ضعیف بودن الکترولیت آب خالص، خواهیم داشت:

$$1\times10^{-14} = [H^+][OH^-]$$
$$\rightarrow 1\times10^{-14} = x^2$$
$$\rightarrow x = 10^{-7}$$

بنابراین می توان نتیجه گرفت که غلظت H^+ و OH^- در آب خالص برابر 10^{-7} است. حال می توان نتیجه گرفت که اگر محلول اسیدی داشتیم، غلظت H^+ در آن بزرگتر از 10^{-7} و غلظت OH^- کمتر از این عدد است. همچنین اگر محلول بازی داشتیم، غلظت OH^- در آن بزرگتر از 10^{-7} و غلظت H^+ کمتر از این عدد است.

توجه کنید که اضافه کردن اسید به آب خالص در محلول سازی، غلظت H^+ را بالا می برد و اضافه کردن باز در این فرایند، غلظت OH^- را افزایش می دهد.

مثال ۲-۴: مقدار $[H^+]$ و $[OH^-]$ را در محلولی آبی از ۰.۰۲۰M HCl به دست آورید.

پاسخ: HCl یک اسید قوی است و تقریباً تمام غلظت خود را به یون های سازنده اش تبدیل می کند. همچنین غلظت یون پروتون آب در مقایسه با غلظت این یون که از HCl آزاد می شود بسیار کوچک بوده و قابل صرف نظر کردن است. بنابراین داریم:

$$[H^+][OH^-]=1\times10^{-14}$$
$$(0.020)(x)=1\times10^{-14}$$
$$\rightarrow[OH^-]=x=\frac{10^{-14}}{2\times10^{-2}}=5\times10^{-13}$$

توجه کنید که در این جا با اضافه کردن یک اسید به آب، غلظت OH^- از 10^{-7} به 5×10^{-13} رسیده است (کم شده) و غلظت H^+ از 10^{-7} به ۰.۰۲۰ رسید است (زیاد شده).

تمرین ۲-۴: مقدار $[H^+]$ و $[OH^-]$ را در محلولی آبی از ۰.۰۰۵۰M NaOH به دست آورید.

۲-۳ pH

اگر محصولی اسیدی تولید کنیم و بخواهیم قدرت اسیدی آن را بیان کنیم، باید غلظت H^+ آن را بر روی شیشه ی محصول خود درج کنیم. فرض کنید محصول ما غلظت H^+ی برابر با 33.672×10^{-5} دارد. مسلم است که تجزیه و تحلیل این عدد برای خریدار محصول ما دشوار خواهد بود. برای حل این مشکل، در گذشته راهی پیشنهاد شد که این عدد های عجیب غریب شکسته و کوچک شوند تا قابل فهم باشند. تنها راهی در ریاضی که این کار را برای ما انجام می دهد، لگاریتم است. اگر از غلظت یون پروتون محصول خود لگاریتم بگیریم خواهیم داشت:

$$\log33.672\times10^{-5}=-3.472$$

به این منظور که عدد بدست آمده منفی نشود، یک منفی به پشت رادیکال اضافه می کنیم:

$$-\log33.672\times10^{-5}=+3.472$$

می بینید که با استفاده از این عمل ما، عدد عجیب و غریب 33.672×10^{-5} به عدد ساده و کوچک $+3.472$ تبدیل شد. pH یک محلول از ضرب یک منفی در لگاریتم غلظت H^+ به دست می آید:

> **نکته:** در محاسبه ی pH و pOH بدون استفاده از ماشین حساب، میتوان از مقادیر زیر استفاده کرد:
>
> $\log2=0.3$
>
> $\log3=0.47\simeq0.5$
>
> $\log5=0.5$
>
> در محاسبات pH، مبنای لگاریتمهای ما ۱۰ است اما به طور کلی لگاریتم یک عدد (a) در مبنای b به صورت زیر محاسبه می شود:
>
> $\log_b a=c\rightarrow a=b^c$

$$pH=-\log[H^+]$$

به همین ترتیب اگر بخواهیم قدرت یک محلول بازی را بیان کنیم، با توجه به این که نشانگر یک محلول بازی، غلظت OH^- آن است، از مفهومی به نام pOH استفاده می کنیم:

$$pOH=-\log[OH^-]$$

مثال ۲-۵: pH آب خالص را به دست آورید. آیا میان pH و pOH آب خالص رابطه ای برقرار است؟

پاسخ: می دانیم که غلظت یون پروتون در آب خالص برابر 10^{-7} است. بنابراین داریم:

$$pH = -\log[H^+] = -\log 10^{-7} = 7$$

همچنین می دانیم که غلظت یون هیدروکسید نیز در آب خالص برابر 10^{-7} است. پس داریم:

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 10^{-7} = 7$$

از این رو می توان نتیجه گرفت که در محلول های آبی: ⟵

$$pH + pOH = 14$$

مثال ۲-۶: pH یک محلول M ۰.۵۰ از H^+ را به دست آورید.

پاسخ:

$$[H^+] = 5.0\times10^{-2}M$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log 5.0\times10^{-2}$$

$$-\log 5.0\times10^{-2} = -(\log 5.0 + \log 10^{-2}) = -(0.7-2) = 1.3$$

تمرین ۲-۵: pH محلولی را که $[OH^-]$ در آن برابر با ۰.۳۰M است، به دست آورید.

مثال ۲-۷: مقدار $[H^+]$ محلولی به pH برابر ۱۰.۶۰ را محاسبه کنید.

پاسخ: برخلاف سؤالات پیش، این بار باید روندی معکوس را طی کنیم:

$$\log_b a = c \rightarrow a = b^c$$

$$pH = -\log[H^+] \rightarrow -10.60 = \log_{10}[H^+]$$

$$\Rightarrow [H^+] = 10^{-10.60} = 2.5\times10^{-11}M$$

مثال ۳-۸: pH یک محلول ۰.۱۰M اسید ضعیف HX برابر ۳.۳۰ است. ثابت یونش HX چقدر است؟

پا سخ: می دانیم که ا سید ضعیف HX مطابق با معادله ی $HX \rightleftharpoons H^+ + X^-$ یونیده می شود. در ابتدا با ا ستفاده از pH غلظت H^+ را به دست می آوریم:

$$pH = -\log[H^+] \rightarrow -3.30 = \log[H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-3.30} = 5\times10^{-4}$$

با توجه به ضعیف بودن HX، می توانیم نتیجه بگیریم که غلظت H^+ با X^- برابر ا ست. درضمن با توجه به کم بودن این غلظت، می توان از کم کردن آن از غلظت HX صرف نظر کرد:

$$\underset{0.1M}{HX} \rightleftharpoons \overset{5\times10^{-4}M}{H^+} + \underset{5\times10^{-4}M}{X^-}$$

حالا ثابت یونش را می توانیم محاسبه کنیم:

$$K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} = \frac{(5\times10^{-4})^2}{1\times10^{-1}} = \frac{25\times10^{-8}}{1\times10^{-1}} = 2.5\times10^{-6}$$

تمرین ۲-۶: pH محلول ۰/۴۴M باز ضعیف B برابر ۱۱,۱۲ است. ثابت یونش این باز را به دست آورید
.($B+H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$)

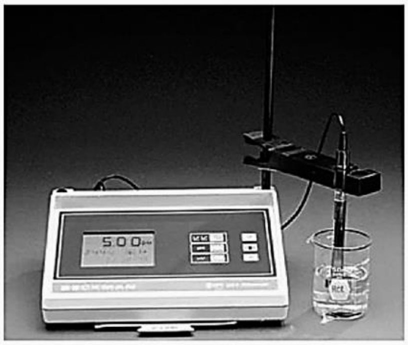
محا سبه ی pH کار را برای ت شخیص قدرت ا سیدی و بازی آ سان می کند. در ف صل پیش آموختیم که بر ا ساس ا صولی می توان قدرت اسیدها و باز ها را با یکدیگر مقایسه کرد اما در اینجا حتی اگر دو اسید یا دو باز وجه مشترکی برای مقایسه نداشته باشند هم می توان گفت که کدام یک قوی تر و کدام یک ضعیف تر است.

به طور کلی محلول هایی با pH<۷ محلول ا سیدی هستند و هرچه این عدد رو به صفر میل کند، قدرت ا سیدی بیشتر می شود. به همین ترتیب محلول هایی با ۷<pH محلول بازی هستند و هرچه این عدد رو به ۱۴ میل کند، قدرت بازی بیشتر می شود.

۲–۴ شناساگرها

گاهی پیش می آید که ما محلولی داریم که از قدرت اســیدی یا بازی آن آگاه نیســتیم. یعنی هیچ اطلاعاتی درباره ی pH یا ســایر موارد مربوط به قدرت اسید خود نداریم. در این جور مواقع برای تشخیص قدرت اسیدی یا بازی، از شناساگرها استفاده می کنیم.

A



B

شنا ساگرها، ترکیباتی آلی دارای ساختار پیچیده هستند که با تغییر pH، تغییر رنگ می دهند. گرچه امروزه دیگر از محلول های شنا ساگر یا کاغذ های شنا ساگر کمتر ا ستفاده می شود و به جای آن از د ستگاه های دیجیتال pHمتر ا ستفاده می کنند اما این د ستگاه ها نیز در ت شخیص pH ترکیبات آلی عاجز بوده و ما چاره ای جز استفاده از شناساگر نداریم. **تصویر ۳–۱** (مقابل)، A **محلول و کاغذ شناساگر و** B **دستگاه pHمتر دیجیتالی** را نشان می دهد.

شناساگرها خودشان الکترولیت ضعیف هستند. پس در محلول به صورت تعادلی حاضر می شوند و از قوانین الکترولیت ها پیروی می کنند. به عنوان مثال شناساگر لیتموس (تورنسل) در محلول های اســیدی قرمز و در محلول های بازی آبی رنگ اســت. اگر یک شــناســاگر را که یک اســید ضعیف نیز هست، با HIn نمایش دهیم، تعادل آن در آب به صورت زیر است:

$$HIn(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + In^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$

HIn در این تعادل که شناساگر ما نیز هست، یک اسید ضعیف محسوب می شود که رنگ قرمزی دارد. In^- نیز باز مزدوج بوده که آبی رنگ است. با اضافه کردن یک اسید به این تعادل چه اتفاقی می افتد؟ غلظت H_3O^+ (H^+) افزایش می یابد. بنابراین طبق اصل لوشاتلیه تعادل به سمت چپ (سمتی که در آن رنگ قرمز وجود دارد) جابه‌جا می شود و در نتیجه رنگ کل محلول ما قرمز خواهد شد. به همین ترتیب وقتی یک باز اضافه کنیم، غلظت OH^- افزایش یافته و در نتیجه غلظت H_3O^+ کاهش می یابد. تعادل طبق اصل لوشاتلیه با این کاهش مقابله می کند و در نتیجه به سمت راست (سمتی که در آن رنگ آبی وجود دارد) جابه‌جا می شود و در نتیجه رنگ کل محلول ما آبی خواهد شد.

این اساس کار شناساگرهایی است که ممکن است به صورت کاغذ و یا محلول در دسترس باشند. میزان اسیدی بودن و بازی بودن نیز به شدت تغییر رنگ مربوط است. مثلاً در این مورد هرچه شدت رنگ قرمز بیشتر باشد، به این معنی است که محلول اسیدی تر بوده و هرچه شدت رنگ آبی بیشتر باشد، یعنی محلول بازی تر است. همچنین این نکته را نیز باید مدنظر داشت که شناساگرها محدوده ی خاصی از pH را نشان می دهند و قادر نیستند که محدوده ای بین ۰ تا ۱۴ را معین کنند.

جدول ۲-۲ محدوده ی شناسایی pH شناساگرهای مختلف را نشان می دهد.

جدول ۲-۱ برخی از شناساگر های اسید و باز

نام شناساگر	رنگ در محیط اسیدی	بازه ی تغیر رنگ در pH	رنگ محیط بازی (قلیایی)
تیمول آبی	قرمز	۱/۲ – ۲/۸	زرد
متیل اورانژ	قرمز	۳/۱ – ۴/۵	زرد
برم کریسول سبز	زرد	۳/۸ – ۵/۵	آبی
متیل قرمز	قرمز	۴/۲ – ۶/۳	زرد
لیتموس	قرمز	۵ – ۸	آبی
بروموتیل آبی	زرد	۶ – ۷/۶	آبی
تیمول آبی	زرد	۸ – ۹/۶	آبی
فنول فتالئین	بی رنگ	۸/۳ - ۱۰	قرمز
آلیزارین زرد	زرد	۱۰ – ۱۲/۱	بنفش کم رنگ

۲–۵ اثر یون مشترک

تعادل مربوط به استیک اسید با آب را در نظر بگیرید:

$$HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_2H_3O_2^-$$

متیل اورانژ در این محلول قرمز است. رنگی که در اسید ها از خود نشان می دهد. حال اگر به این محلول مقداری سدیم استات $NaC_2H_3O_2$ اضافه کنیم چه اتفاقی می افتد؟ غلظت یون استات بالا رفته و طبق اصل لوشاتلیه، تعادل به سمت چپ بر می گردد.

$$\left.\begin{array}{l} HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_2H_3O_2^- \\ NaC_2H_3O_2 \rightarrow Na^+ + C_2H_3O_2^- \end{array}\right\} [C_2H_3O_2^-]\uparrow \Rightarrow HC_2H_3O_2 \leftarrow H^+ + C_2H_3O_2^-$$

وقتی تعادل به سمت چپ بر می گردد، از غلظت یون پروتون کاسته می شود. همین امر باعث بازی شدن محلول و تغییر رنگ متیل اورانژ از قرمز به زرد می گردد. چون استیک اسید و سدیم استات هر دو دارای یون استات هستند، این پدیده را اثر یون مشترک می نامند.

نکته: دامنه pH مربوط به تغییر رنگ یک شناساگر به ثابت یونش شناساگر بستگی دارد. برای شناساگرهایی که اسید ضعیف اند، هرچه مقدار K کوچکتر باشد، دامنه pH مربوط به تغییر رنگ بزرگ تر است.

مثال ۲-۸: غلظت یون پروتون در یک محلول ۰.۱۰M استیک اسید که نسبت به سدیم استات، ۰.۱۵ M است را به دست آورید (Ka برای استیک اسید، 1.8×10^{-5} است).

پاسخ: نکته این سؤال این است که وقتی می گوید استیک اسید نسبت سدیم استات ۰.۱۵ M است، یعنی غلظت سدیم استات ۰.۱۵ M است. نکته ی دوم این سؤال این است که هر دو ماده ی استیک اسید و سدیم استات، دارای یون استات هستند. پس پدیده ی اثر یون مشترک در اینجا رخ می دهد. نکته ی سوم هم این است که استیک اسید یک الکترولیت ضعیف است و می دانیم که درصد بسیار کمی از غلظت خود را به یون های سازنده اش تبدیل می کند اما سدیم استات یک الکترولیت قوی بوده و تقریباً تمام غلظت خود را به یون های سازنده اش تبدیل می کند. پس می توان غلظت یون استات درون محلول را با غلظت سدیم استات برابر در نظر گرفت.

$$K_a=\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}\rightarrow 1.8\times10^{-5}=\frac{[H^+](0.15)}{(0.1)}$$

$$\Rightarrow [H^+]=1.2\times10^{-5}M$$

تمرین ۲-۷: غلظت OH^- در محلول حاصل از حل کردن ۰.۲۰ mol آمونیوم کلرید (NH_4Cl) در ۱۰۰ میلی لیتر از آمونیاک ۰.۱۵ M را به دست آورید (فرض کنید که افزایش NH_4Cl، حجم محلول را تغییر نمی دهد و Kb آمونیاک را 1.8×10^{-5} در نظر بگیرید).

۲-۶ بافرها

در آزمایشگاه های شیمی و به خصوص ژنتیک و شیمی محیط زیست لازم است تا محلول هایی با pH معین تهیه کرده و مدتی از آن ها نگه داری کرد. به عنوان مثال شما نیاز به تولید محلولی اسیدی با pH=۲ دارید و می خواهید یک ماه بعد از آن استفاده کنید. اگر این محلول در مجاورت با هوا قرار بگیرد، CO_2 موجود در هوا را جذب کرده و اسیدی تر می شود (طبق نظریه ی آرنیوس، کربن دی اکسید یک آنیدرید اسید است). اگر بخواهیم این محلول را در یک ظرف شیشه ای با در بسته نگه داری کنیم، بدنه ی ظرف شیشه ای خورده شده و ذرات سیلیکات که خاصیت قلیایی دارند، وارد محلول ما می شوند و pH تغییر خواهد کرد.

پس به راهی نیاز داریم تا با این تغییرات مقابله کند. بافر محلولی است که می تواند تا حدی مشخص، از تغییرات pH یک محلول جلوگیری کند و مانند سپر در برابر تغییرات مقاومت نماید. بافر در لغت به معنای سپر است.

یک بافر از یک اسید ضعیف به همراه نمک آن اسید (هر دو با غلظت نسبتاً زیاد) تهیه می شود. به عنوان مثال اگر بخواهیم بافری از استیک اسید تهیه کنیم، به استیک اسید ۱ مولار و سدیم استات یک مولار نیاز داریم:

$$\underbrace{CH_3COOH}_{1M}\rightleftharpoons H^+ + \underbrace{CH_3COO^-}_{1M=[CH_3COONa]}$$

اگر بخواهیم $[H^+]$ و به دنبال آن pH را در چنین واکنشی به دست آوریم، داریم:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \rightarrow 1.8\times10^{-5} = \frac{[H^+](1)}{(1)}$$

$$\Rightarrow [H^+] = 1.8\times10^{-5} \quad , \quad pH = -\log[H^+] = -\log(1.8\times10^{-5}) = 4.74$$

باید بدانید که مطابق با آنچه برای pH تعریف کردیم و آن را قدرت H^+ در یک محلول نامیدیم، می توان مفهومی به نام **قدرت یونش** تعریف کرد و آن را با pK_a نمایش داد:

$$pK_a = -\log K_a$$

در استیک اسید و استاتی که به عنوان بافر تهیه کردیم، pH=۴.۷۴ شد. ببینیم pK_a در آن چقدر است:

$$K_a = 1.8\times10^{-5} \rightarrow pK_a = -\log(1.8\times10^{-5}) = 4.74$$

از این مطلب اینگونه نتیجه می گیریم که محلولی از اسید ضعیف که در آن غلظت آنیون با غلظت اسید تفکیک نشده برابر باشد، pH آن برابر pK_a اسید است.

حالا وقت آن رسیده که ببینیم یک بافر چگونه کار می کند. اگر غلظت اسید تفکیک نشده ی ما با غلظت آنیون برابر و عددی نسبتاً بزرگ باشند (در اینجا ۱ مولار)، غلظت یون پروتون آن سیستم بسیار بسیار کوچک تر از دو ماده ی دیگر خواهد بود (در اینجا تقریباً ۵۰۰۰ برابر کوچکتر است).

← حالا تصور کنید مقداری اسید به این سامانه اضافه کنیم؛ طبق اصل لو شاتلیه، تعادل به سمت چپ بر می گردد و به علت بالا بودن غلظت یون استات، آن میزان یون پروتون اضافه شده، به سرعت به استیک اسید تبدیل می شود.

$$H^+ + (CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-) \xrightarrow{\text{Le Chatelier}} CH_3COOH \leftarrow H^+ + CH_3COO^-$$

← در صورت اضافه کردن مقداری باز، غلظت OH^- بالا رفته و از غلظت H^+ کاسته می شود. طبق اصل لوشاتلیه، تعادل به سمت راست می رود و به علت بالا بودن غلظت استیک اسید، آن میزان یون پروتون کاسته شده، دوباره بر می گردد و ساخته می شود.

$$OH^-(-H^+) + (CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-) \xrightarrow{\text{Le Chatelier}} CH_3COOH \rightarrow H^+ + CH_3COO^-$$

همانطور که پیش تر هم گفته شد، بافر ها توانایی مقاومت در برابر مقادیر زیاد اسید و باز را ندارند. بیشترین مقداری که یک بافر می تواند تحمل کند، تغییرات ۰.۰۱M از H^+ یا OH^- است.

در مثال های صفحه ی بعد، با نحوه ی کارکرد بافر بیشتر آشنا خواهید شد.

مثال ۲-۹: ثابت یونش استیک اسید، 1.82×10^{-5} تا سه رقم با معنی است. بافری شامل غلظت های ۱ مولار استیک اسید و سدیم استات که pH=۴.۷۴۲ دارد، تهیه شده است. **الف)** مقدار pH محلول پس از افزودن ۰.۰۱mol از HCl به یک لیتر بافر، چه تغییری می کند؟ **ب)** pH محلول پس از اضافه کردن ۰.۰۱mol از NaOH به یک لیتر بافر چقدر خواهد شد؟

پاسخ الف: ۰.۰۱ mol از HCl، می تواند ۰/۰۱ mol H+ تولید کند. این ۰.۰۱ mol پروتون اضافه شده به بافر، دقیقاً ۰.۰۱ mol از یون استات را مصرف می کند تا بی اثر شود و این باعث اضافه شدن ۰.۰۱ mol به استیک اسید خواهد شد:

$$\underbrace{CH_3COOH(1+0.01\uparrow)}_{1.01M}\leftarrow\underbrace{H^+(1.82\times10^{-5}+0.01\uparrow)}_{?}+\underbrace{CH_3COO^-(1-0.01\downarrow)}_{0.99M}$$

$$\frac{[CH_3COOH]_{init}}{[CH_3COO^-]_{init}}=\frac{1.00}{1.00}=1\ \rightarrow\ \frac{[CH_3COOH]_{final}}{[CH_3COO^-]_{final}}=\frac{1.01}{0.99}=1.02$$

$$\text{درصد تغییر}=\frac{1.02-1.00}{1.00}\times100=2\%$$

این بدان معنی ست که pH بافر ما با ا ضافه کردن ۰/۰۱ mol HCl، تنها ۲ در صد تغییر کرده ا ست. برای پیدا کردن مقدار نهایی pH پس از افزودن هیدروکلریک اسید، باید غلظت یون پروتون را پس از این تغییرات به دست آوریم. بنابراین داریم:

$$K_a=\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\rightarrow1.82\times10^{-5}=\frac{[H^+](0.99)}{(1.01)}$$

$$\Rightarrow[H^+]=1.86\times10^{-5}M\rightarrow pH=-\log(1.86\times10^{-5})=4.731$$

می بینید که pH بافر که در حالت عادی ۴,۷۴۲ بود، بعد از این تغییرات، به ۴,۷۳۱ رسیده است. این تغییر آنقدر کم است که می توان آن را نادیده گرفت و بگوییم که pH محلول تقریباً بدون تغییر باقی مانده است.

پا سخ ب: در اینجا باز اضافه شده است و غلظت یون هیدروکسید بالا رفته است. به همان میزان غلظت یون پروتون پایین می آید و طبق ا صل لو شاتلیه، تعادل به را ست می رود تا با این کمبود مقابله کند. به همان میزان که غلظت یون پروتون کاسته شده است، استیک اسید مصرف می شود:

$$\underbrace{CH_3COOH(1-0.01\downarrow)}_{0.99M}\leftarrow\underbrace{H^+(1.82\times10^{-5}-0.01\downarrow)}_{?}+\underbrace{CH_3COO^-(1+0.01\uparrow)}_{1.01M}$$

$$K_a=\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\rightarrow1.82\times10^{-5}=\frac{[H^+](1.01)}{(0.99)}$$

$$\Rightarrow[H^+]=1.78\times10^{-5}M\rightarrow pH=-\log(1.78\times10^{-5})=4.749$$

۲–۷ معادله ی هندرسون–هاسل باخ

برای هر اسید ضعیف HA داریم:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad \text{و} \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \xrightarrow{\times\frac{[HA]}{[A^-]}} [H^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$-\log([H^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}) \rightarrow \overbrace{-\log[H^+]}^{pH} = \underbrace{-\log K_a}_{pK_a} - \log\frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$\Rightarrow pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

این معادله به دو دلیل بسیار مفید است. اولاً، امکان محاسبه ی pH به طور مستقیم را می دهد و دیگر نیازی به محاسبه ی $[H^+]$ نداریم.

ثانیاً می توانیم بافر دلخواه خود را با مخلوط کردن مقدار مناسب از A^- و HA به دست آوریم.

مثال ۲–۱۰: برای تهیه ی یک بافر سیانیک اسید–سیانات با pH برابر ۳.۵، چه غلظت هایی لازم است؟ (pK_a برای سیانیک اسید برابر 1.2×10^{-4} است).

پاسخ:

$$HOCN \rightleftharpoons H^+ + OCN^- \quad \text{و} \quad pH = pK_a + \log\frac{[OCN^-]}{[HOCN]}$$

$$\rightarrow 3.5 = 3.92 + \log\frac{[OCN^-]}{[HOCN]} \rightarrow \log\frac{[OCN^-]}{[HOCN]} = -0.42 \rightarrow \frac{[OCN^-]}{[HOCN]} = 0.38$$

می توان گفت هر غلظتی از OCN یا HOCN که نسبت باز به اسید در آن ۰٫۳۸ باشد، دارای pH=۳٫۵ خواهد بود.

تمرین ۲–۸: برای تهیه ی بافر آمونیاک–یون آمونیوم با pH=۹٫۵، چه غلظت هایی لازم است؟ (K_b برای آمونیاک 1.8×10^{-5} است).

استفاده از بافر، بخش مهمی از فرایند های صنعتی مانند آبکاری و چرم سازی، مواد عکاسی و رنگینه ها است. در پژوهشِ باکتری شناسی، محیط کشت را معمولاً برای تثبیت pH لازم در رشد باکتری مورد مطالعه، به صورت بافر در می آورند. خون انسان نیز در pH=۷٫۴ توسط بی کربنات، فسفات و سیستم های پروتئینی پیچیده، بافر شده است.

۲–۸ اسید های چند پروتونی

به اسید هایی که بیش از یک هیدروژن اسیدی در ساختار خود داشته باشند، اسید های چند پروتونی گویند. هرکدام از هیدروژن های این اسید ها، در مرحله ای جداگانه از ساختار اصلی اسید، جدا خواهد شد. سولفوریک اسید (H_2SO_4)، اگزالیک اسید ($H_2C_2O_4$)، فسفریک اسید (H_3PO_4) و آرسنیک اسید (H_3AsO_4) از جمله ی این اسید ها هستند. به مراحل یونش فسفریک اسید توجه کنید:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \quad \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = K_{a1} = 7.5\times10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \quad \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = K_{a2} = 6.2\times10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \quad \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = K_{a3} = 1.00\times10^{-12}$$

همانطور که در ثابت یونش هر مرحله می بینید، با روندی کاهشی در عدد ثابت یونش مواجه هستیم. این روند بدان معناست که هرچه جلوتر می رویم، جدا شدن H^+ سخت تر است و غلظت کمتری از آن تولید خواهد شد. می توان اینگونه پیش بینی کرد که آزاد شدن پروتون از یک مولکول بدون بار، آسان تر از یون مربوطه ی دارای بار منفی است؛ و یک یون دارای یک بار منفی، آسان تر از یون مربوطه ی دارای دو بار منفی پروتون می دهد.

مثال ۲–۱۱: مقادیر $[H^+]$، $[H_2PO_4^-]$، $[HPO_4^{2-}]$، $[PO_4^{3-}]$ و $[H_3PO_4]$ را در یک محلول ۰/۰۱۰ M فسفریک اسید محاسبه کنید (از مقادیر ثابت یونش ابتدای صفحه استفاده کنید).

پاسخ: با توجه به توضیحات بالا، هرچه تعداد مراحل یونش بیشتر باشد، در مراحل بعدی، غلظت یون پروتون کاهش می یابد. به همین خاطر، یونش اول را می توان منبع اصلی یون پروتون در نظر گرفت:

$$\underbrace{H_3PO_4}_{0.1-x} \rightleftharpoons \overset{x}{H^+} + \underbrace{H_2PO_4^-}_{x} \rightarrow K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \Rightarrow 7.5\times10^{-3} = \frac{(x)(x)}{(0.1-x)}$$

در این معادله نمی توانیم از x در x-۰/۱ صرف نظر کنیم. چراکه x در مقابل ۰/۱ قابل چشم پوشی نیست. پس باید معادله را به صورت درجه ۲ حل کرد:

$$(7.5\times10^{-4}) - (7.5\times10^{-3}\times x) = x^2 \Rightarrow x^2 + (7.5\times10^{-3}\times x) - (7.5\times10^{-4}) = 0$$

$$\Delta = b^2 - 4ac \rightarrow \Delta = (56.25\times10^{-6}) - (4\times1\times7.5\times10^{-4}) = 0.003$$

$$x = \frac{-b\pm\sqrt{\Delta}}{2a} = \frac{-(7.5\times10^{-3})\pm\sqrt{0.003}}{2} \Rightarrow x = 2.4\times10^{-2}$$

پس داریم:

$$[H^+]=[H_2PO_4^-]=2.4\times10^{-2}M$$
$$[H_3PO_4]=(0.1-2.4\times10^{-2})=7.6\times10^{-2}M$$

همانطور که پیش تر گفته شد، چون منبع اصلی یون پروتون معادله ی اول است، همین مقدار را در معادله ی دوم نیز به کار خواهیم گرفت:

$$\underbrace{H_2PO_4^-}_{2.4\times10^{-2}} \rightleftharpoons \overset{2.4\times10^{-2}}{H^+} + \underbrace{HPO_4^{2-}}_{x}$$

$$K_{a2}=\frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}\Rightarrow 6.2\times10^{-8}=\frac{(2.4\times10^{-2})(x)}{(2.4\times10^{-2})}\Rightarrow x=[HPO_4^{2-}]=6.2\times10^{-8}M$$

در یونش سوم نیز همانند یونش دوم، منبع اصلی یون پروتون، غلظت به دست آمده از یونش اول خواهد بود:

$$\underbrace{HPO_4^{2-}}_{6.2\times10^{-8}} \rightleftharpoons \overset{2.4\times10^{-2}}{H^+} + \underset{x}{PO_4^{3-}}$$

$$K_{a3}=\frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}\Rightarrow 1\times10^{-12}=\frac{(2.4\times10^{-2})(x)}{(6.2\times10^{-8})}\Rightarrow x=[PO_4^{3-}]=3\times10^{-18}M$$

۲-۹ خاصیت اسید و باز محلول های نمک

یک **نمک** را به طور معمول به عنوان *ترکیبی یونی که حاصل واکنش خنثی شدن در محلول آبی است* می شناسیم. محلول نمکی که از این راه به دست می آید، در برخی موارد، خنثی است اما در بیشتر نمونه ها، این نمک pHی غیرخنثی دارد. یکی از نوآوری های نظریه ی لوری-برونستد ارائه داد، این بود که برای اولین بار مطابق با آن، یون ها هم توانستند نقش اسید یا باز داشته باشند. با استفاده از این نوآوی می‌توان توجیه کرد که اسیدی یا بازی بودن محلول یک نمک، می تواند به خاطر حضور برخی از یون ها باشد.

محلولی ۰٫۱ مولار از سدیم سیانید را در نظر بگیرید. pH این محلول برابر ۱۱٫۱ بوده که این به معنای بازی بودن محلول آن است. این نمک، در آب حل شده و به یون های سازنده اش تبدیل می شود:

$$NaCN(s)\xrightarrow{H_2O}Na^+(aq)+CN^-(aq)$$

یون سدیم (Na^+) در آب واکنش ناپذیر است اما یون سیانید (CN^-) با آب واکنش می دهد و تولید HCN و یون هیدروکسید می کند:

$$CN^-(aq)+H_2O(l)\rightleftharpoons HCN(aq)+OH^-(aq)$$

مطابق با نظریه ی لوری-برونستد، یون سیانید در اینجا نقش یک باز را دارد چون H^+ را از آب دریافت می کند. همچنین می بینیم که در فراورده های واکنش دوم، یون هیدروکسید وجود دارد (نشانه ی بازی بودن). وجود این یون و غلظت آن توجیهی است بر بازی بودن محلول نمک NaCN در آب.

از واکنش یون سیانید با آب به هیدرولیز یون سیانید یاد می شود. **هیدرولیز** یک یون همان واکنش آن یون با آب برای تشکیل اسید مزدوج/باز مزدوج و یون هیدروکسید/یون هیدرونیوم است. در این مثال از هیدرولیز یون سیانید، اسید مزدوج و یون هیدروکسید به وجود آمده است. در مثال دیگری می توان به هیدرولیز یون آمونیوم اشاره کرد:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+$$

در این واکنش تعادلی، یون آمونیوم به عنوان اسید لوری برونستد عمل کرده، H^+ مثبت خود را به آب می دهد و در فراورده ها باز مزدوج و یون هیدرونیوم تشکیل می شوند. توجه داشته باشید که این معادله علاوه بر این که نشان دهنده ی هیدرولیز است، یونش یک اسید را نیز نشان می دهد پس می توان برای آن K_a تعریف کرد. به همین منوال می توان K_b برای واکنش یون سیانید با آب معرفی نمود.

حال دو سؤال پیش روی ماست. اول آن که چگونه می توانیم اسیدی یا بازی بودن و یا حتی خنثی بودن محلول یک نمک را تشخیص بدهیم و دیگری این که در صورت اسیدی یا بازی بودن، چگونه pH و pOH این نوع محلول ها را محاسبه کنیم.

۲-۹-۱ پیش بینی اسیدی یا بازی بودن محلول نمک

وقتی یون سیانید هیدرولیز می شود (هیدرولیز یک باز)، تولید اسید ضعیف مزدوجی مانند HCN می کند. در مورد اسید های ضعیف می‌دانیم که این گونه اسید ها تمایل بیشتری برای حفظ H^+ خود و عدم آزاد کردن آن در محلول دارند (به راحتی یونیزه نمی شوند). همین اسید ضعیف در واکنش برگشت به یک باز قوی مانند CN^- تبدیل شده است که تمایل زیادی برای جذب H^+ دارد. از این جملات می توان اینگونه نتیجه گرفت که: *آنیون اسید های ضعیف بازی هستند؛ از طرف دیگر، می توان گفت که آنیون اسید های قوی، به سختی خاصیت بازی از خود نشان می دهند و هیدرولیز می شوند.* برای مثال یون Cl^- آنیون حاصل از یک اسید قوی مانند HCl است. این یون در آب نامحلول است و به هیچ وجه هیدرولیز نمی شود:

$$Cl^-(aq) + H_2O(l) \rightarrow \cdots \times \cdots$$

حالا هیدرولیز یون آمونیوم را در نظر بگیرید (هیدرولیز یک اسید) که منجر به تولید باز نسبتاً ضعیفی مانند NH_3 می شود. در مورد بازهای ضعیف می دانیم که این گونه باز ها تمایل کمتری برای جذب H^+ دارند (به راحتی یونیزه نمی شوند). همین باز ضعیف در واکنش برگشت به یک اسید نسبتاً قوی مانند NH_4^+ تبدیل شده است که تمایل زیادی برای آزاد کردن H^+ دارد. از این جملات اینگونه می توان نتیجه گرفت که: *کاتیون باز های ضعیف، اسیدی هستند؛ از طرف دیگر، می توان گفت که کاتیون باز های قوی، به سختی خاصیت اسیدی از خود نشان می دهند و هیدرولیز می شوند.* به عنوان مثال یون Na^+ که کاتیون حاصل از یک باز قوی مانند NaOH است را در نظر بگیرید. این یون در آب نامحلول است و به سختی هیدرولیز می شود:

$$Na^+(aq) + H_2O(l) \rightarrow \cdots \times \cdots$$

یون های فلزی محلول در آب، بر خلاف کاتیون های حاصل از باز های قوی (مانند Na^+) معمولاً به صورت اسید هیدرولیز می شوند و معمولاً یون های فلزی آب پوشی شده به وجود می آورند. به عنوان مثال می توان به یون آلومینیوم Al^{3+} اشاره کرد که بعد از آب پوشی به صورت $Al(H_2O)_6^{3+}$ در می آید.

برای درک علت اسیدی بودن $Al(H_2O)_6^{3+}$، یون های Al^{3+} را در نظر بگیرید که به عنوان اسید لوویس عمل می کنند (اوربیتال خالی دارند). بنابراین می توانند پذیرای جفت الکترون های ناپیوندی اتم اکسیژن در مولکول آب باشند.

وقتی آلومینیوم الکترون های اکسیژن را به سمت خود می کشد، اکسیژن باز مثبت پیدا می کند که این با الکترونگاتیوی بالای آن در تضاد است. بنابراین تمایل خود را به کشیدن جزئی بار منفی الکترون های موجود در پیوند O-H نشان می دهد. همین امر به شدت مولکول $Al(H_2O)_6^{3+}$ را قطبی می کند و باعث می شود که در محلول های آبی، هیدروژن های متصل به اکسیژن راحت تر بتوانند جدا شوند و خاصیت بازی از خود نشان دهند.

به هنگام ورود $Al(H_2O)_6^{3+}$ به آب، یکی از هیدروژن های متصل به اکسیژن به عنوان هیدروژن اسیدی جدا می شود و به مولکول آب می‌پیوندد تا در فراورده ها، یون هیدرونیوم تشکیل گردد:

$$Al(H_2O)_6^{3+}(aq)+H_2O(l)\rightleftharpoons[Al(H_2O)_5(OH)^-]^{3+}(aq)+H_3O^+(aq)$$

برای این که بفهمیم محلول یک نمک اسیدی یا بازی است، باید اسیدی یا بازی بودن یون های سازنده ی آن را بررسی کنیم. همان کاری که برای سیانید، آمونیوم و آلومینیوم.۶آبه کردیم. در یک مثال کلی تر، پتاسیم استات $KC_2H_3O_2$ را در نظر بگیرید. یون های سازنده ی این نمک، $C_2H_3O_2^-$ و K^+ هستند. پتاسیم در گروه IA قرار دارد پس نتیجه می گیریم که با آب واکنش نمی دهد (کاتیون حاصل از یک باز قوی مانند KOH است). اما یون استات، آنیون حاصل از یک اسید ضعیف (مانند استیک اسید) است و مطابق با توضیحات پیشین، خاصیت بازی دارد. بنابراین می توان گفت که کل محلول نمک ما، بر اساس دو واکنش زیر بازی است:

$$K^+(aq)+H_2O(l)\rightarrow\cdots\times\cdots$$

$$C_2H_3O_2^-(aq)+H_2O(l)\rightleftharpoons HC_2H_3O_2(aq)+OH^-(aq)$$

تمرین ۲-۹: اسیدی یا بازی بودن محلول نمک های: KCl، NaF، $Zn(NO_3)_2$ و NH_4CN را مشخص کنید.

$$K_{a[NH_4^+]}=5.6\times10^{-10}\ ,\ K_{b[CN^-]}=2\times10^{-5}$$

۲-۹-۲ محاسبه ی pH محلول های نمک

تصور کنید که می خواهید pH نمک NaCN را به دست آورید. همان طور که حالا می توانید پیش بینی کنید، محلول این نمک به دلیل هیدرولیز یون سیانید، بازی خواهد بود. از آن جایی که در میان یون های تشکیل دهنده ی این نمک، تنها سیانید است که هیدرولیز می شود و یون سدیم اصلاً واکنشی نمی دهد، به K_b یون CN^- نیاز داریم. ← مشکل دیگر این است که ثابت یونش یون ها را مستقیماً در جدول ها و سؤالات در اختیار نداریم. پس باید از طریق K_a مربوط به HCN ثابت یونش باز مزدوج CN^- را به دست آوریم (با توجه به نکته ی مقابل).

نکته: به واکنش استیک اسید با آب (#۱) و باز مزدوج استیک اسید (یون استات) با آب (#۲) توجه کنید:

$$\#1: CH_3COOH(aq)+H_2O(l)\rightleftharpoons CH_3COO^-(aq)+H_3O^+(aq)$$

$$\#2: CH_3COO^-(aq)+H_2O(l)\rightleftharpoons CH_3COOH(aq)+OH^-(aq)$$

حالا عبارت ثابت یونش را برای هر دو واکنش می نویسیم:

$$K_a=\frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$K_b=\frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

حالا این عبارت ها را در هم ضرب کنیم

$$\frac{[OH^-]\cancel{[CH_3COOH]}}{\cancel{[CH_3COO^-]}}\times\frac{[H_3O^+]\cancel{[CH_3COO^-]}}{\cancel{[CH_3COOH]}}=[H_3O^+]\times[OH^-]$$

آیا عبارت بالا برابر با ثابت تفکیک آب که در بخش ۳-۲ معرفی شد نیست؟ پس می توان اینگونه نتیجه گرفته که:

$$K_w=K_a\times K_b$$

مثال ۲-۱۲: pH یک محلول ۰٫۱ مولار از سـدیم نیکوتینات را در دمای ۲۵°C به دسـت آورید. ثابت یونش نیکوتینیک اسید برابر 1.4×10^{-5} است.

پاسخ: فرمول یون نیکوتینات را نمی دانیم اما با توجه به فرمول نمک، چون بار سدیم ۱+ است، پیش بینی می کنیم که بار یون نیکوتینات ۱- باشـد. کاتیون سـدیم، حاصـل یونش یک باز قوی اسـت. بنابراین در آب حل نمی شـود و واکنش نمی‌دهد. به همین خاطر به ثابت یونش آنیون نیکوتینات نیاز داریم که باید آن را از طریق ثابت یونش نیکوتینیک اسـید به دست آوریم:

$$\#1: HNic(aq) + H_2O \rightleftharpoons Nic^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_a = 1.4\times10^{-5}$$

$$\#2: Nic^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HNic(aq) + OH^- \qquad K_a \times K_b = K_w \Rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

$$\rightarrow K_b = \frac{1\times10^{-14}}{1.4\times10^{-5}} = 7.1\times10^{-10}$$

چون سدیم نیکوتینات یک نمک و یک ترکیب یونی ا ست، تمام غلظت خود را به یون های سازنده اش تبدیل می کند. بنابراین در واکنش دوم (#۲) غلظت یون نیکوتینات برابر ۰٫۱ مولار است (چون نیکوتینیک اسید، یک ترکیب یونی است، در صد کمی از غلظت خود را به نیکوتینات تبدیل می کند و به همین خاطر از این تبدیل در محا سبه ی غلظت این یون صرف نظر کرده ایم). بنابراین داریم:

$$\rightarrow K_b = \frac{[HNic][OH^-]}{[Nic^-]} = \frac{(x)(x)}{0.1 - \cancel{x}} = 7.1\times10^{-10}$$

$$\Rightarrow [OH^-] = x = 8.4\times10^{-6}$$

حالا با استفاده از غلظت یون هیدروکسید به دست آمده، pOH و سپس pH را محاسبه می کنیم:

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(8.4\times10^{-6}) = 5.07$$
$$pH = 14 - pOH = 14 - 5.07 = 8.93$$

تمرین ۲-۱۰: pH یک محلول ۰٫۰۲۵M از سدیم پروپیانات ($NaC_3H_5O_2$) را به دست آورید ($K_{a(HC_3H_5O_2)} = 1.3\times10^{-5}$).

۲-۱۰ تیتراسیون

پیش از این گفتیم که برای سنجش میزان pH یک محلول، می توان از پی اچ متر استفاده کرد. اما استفاده از این دستگاه، محدودیت هایی نیز دارد. برای مثال می توانید پی اچ سنج را برای سنجش میزان اسیدی بودن یک محلول استن دار در آزمایشگاه دانشگاه به کار ببرید. خواهید دید که دستگاه عدد ثابت و مشخصی را به شما نشان نمی دهد. علت آن است که این دستگاه در بیشتر موارد، در محلول های آلی به دلیل واکنش های رفت و برگشتی که مدام ثابت تعادل متغیری دارند، نمی تواند به درستی عمل کند. به همین خاطر روش دیگر و سنتی سنجش پی اچ که **تیتراسیون** یا **تیتر کردن** نام دارد به کار می رود.

در یک جمله می توان گفت که تیتراسیون روشی است که در آن محلولی با غلظت مشخص برای تعیین محلولی با غلظت مجهول به کار می رود. شیمیدان ها از این روش، قادرند که یک واکنش اسید-باز را به صورت کمی بررسی کنند.

ما در اینجا بیشتر با محاسبات تیتراسیون سر و کار داریم تا به نحوه ی انجام آن در آزمایشگاه (خواندن کادر روبرو پیش از انجام محاسبات الزامی است).

در صفحه ی بعد، **منحنی تیتراسیون یک اسید قوی (مجهول) با یک باز قوی (معلوم)** را مشاهده می کنید. سه ناحیه‌ی اصلی در این نمودار وجود دارد که سه مرحله ی مختلف را نشان می‌دهند:

۱- در ابتدا عدد pH بسیار پایین است. این مسئله نشان دهنده ی مقادیر زیاد یون پروتون می باشد. هنگامی که باز آرام آرام به آن اضافه می شود، pH نیز کم کم زیاد می شود.

۲- ناگهان شیب تغییرات pH به شدت افزایش می یابد. این مسئله زمانی رخ می دهد که تعداد مول های OH^- اضافه شده، تقریباً برابر با تعداد یون های H_3O^+ درون محلول شود. این جاست که تنها با اضافه کردن یک یا دو قطره از باز معلوم ما، نقطه ی هم ارزی فرا می رسد و pH از ۶ به ۸ جهش دارد.

۳- بعد از این مرحله، با اضافه کردن باز بیشتر، pH آرام آرام زیاد می شود.

نقطه ی هم ارزی جایی است که تعداد مول های OH^- اضافه شده، تقریباً با تعداد مول های پروتون برابر است. در این نقطه می توانیم حجم استفاده شده از باز را از روی بورت بخوانیم. سپس تعداد مول های هیدروکسید را از آن به دست آورده و pOH را محاسبه کنیم. با کم کردن مقدار آن از ۱۴، pH محلول مجهول ما به دست می آید.

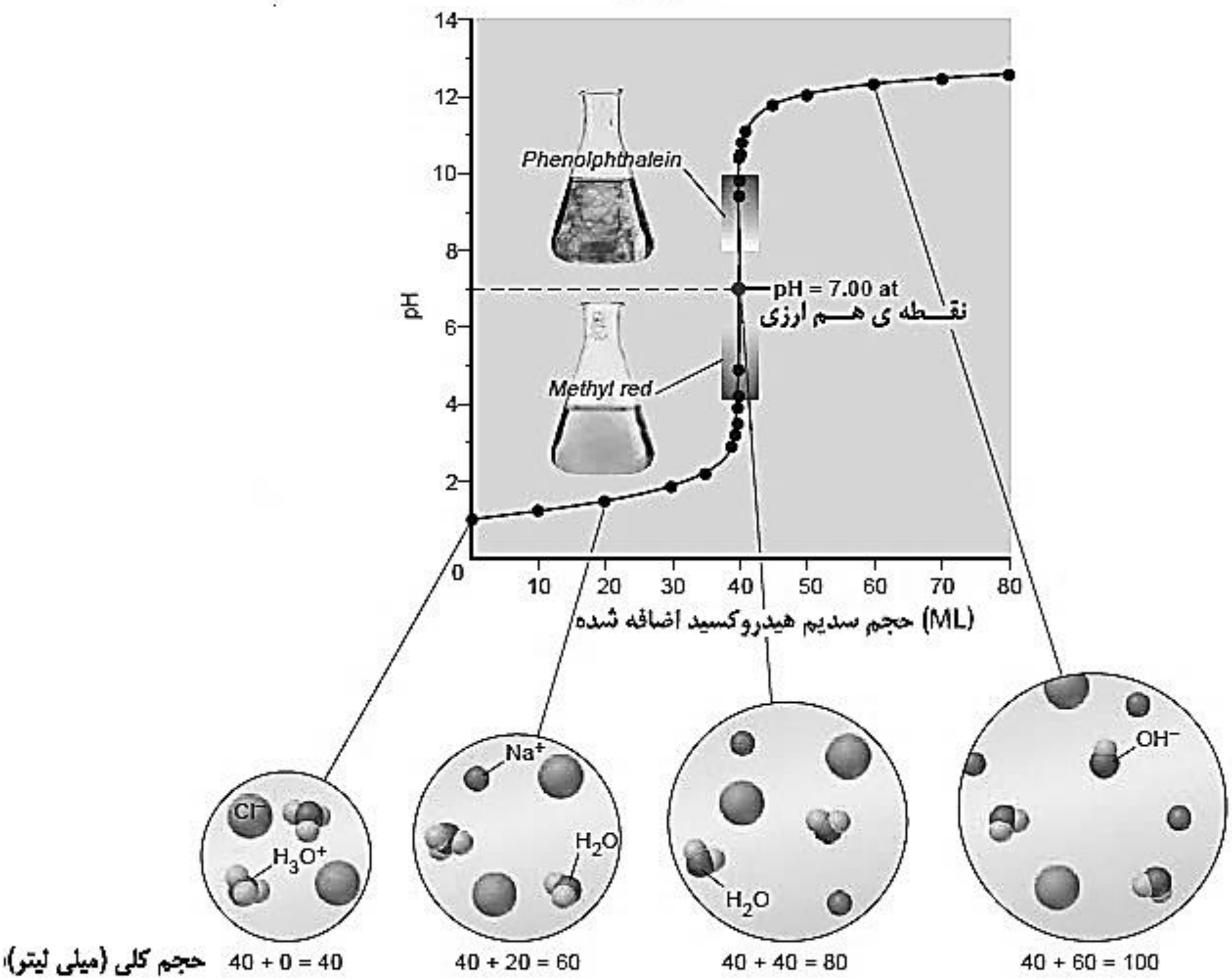
روش آزمایشگاهی تیتراسیون:

۱- از یک پیپت برای اضافه کردن ماده با غلظت نامعلوم خود به یک ارلن استفاده می کنیم (حتماً این نکته را در نظر بگیرید که برای بالا بردن دقت آزمایش، باید پیپت و ارلن را کاملاً شسته و سپس با آب دیونیزه آب-کشی کرده و خشک کنیم) .

۲- چند قطره از یک شناساگر را به ارلن حاوی ماده ی مجهول اضافه می کنیم. انتخاب شناساگر نقش مهمی در این فرایند دارد. شناساگر های مختلف، دامنه های مختلفی از pH را نشان می دهند و شما باید حدس بزنید که ماده ی مجهول تان در چه دامنه ای قرار دارد یا اینکه از کتاب های مرجع، شناساگر مناسب برای آن ماده را بیابید.

۳- حجم مشخصی از ماده ی معلوم تان را درون یک بورت بریزید. ارلن را زیر بورت قرار داده و قطره قطره از ماده ی معلوم به مجهول اضافه کنید. این کار را باید تا نقطه ی انتهایی ادامه دهید. نقطه ی انتهایی در تیتراسیون، زمانی فرا می رسد که ماده ی مجهول شما به خاطر وجود شناساگر تغییر رنگ بدهد. این تغییر رنگ نه باید خیلی کم و نه باید خیلی زیاد باشد.

۴- حجم کم شده از ماده ی معلوم را از طریق درجه بندی بورت به دست آورید (مقدار نهایی را منهای مقدار اولیه ای که در بورت ریختید بکنید).



تیتراسیون زمانی اتفاق می افتد که تغییر رنگ مشاهده کنیم. باید شناساگری را انتخاب کنیم که تغییر رنگ آن در محدوده ی نقطه ی هم ارزی رخ بدهد. برای مثال در تیتراسیون اسید قوی-باز قوی، از متیل قرمز و فنل فتالئین استفاده می کنیم. متیل قرمز از رنگ قرمز در pH=۴٫۲ به زرد در pH=۶٫۳ تغییر رنگ می دهد. همچنین فنل فتالئین نیز از بی رنگ در pH=۸٫۳ به صورتی در pH=۱۰٫۰ تغییر رنگ می دهد؛ گرچه هیچ کدام در نقطه ی هم ارزی (pH=۷) تغییر رنگ نمی دهند، ولی هردو تقریباً در ناحیه ی عمودی نمودار قرار دارند. جایی که با افزایش یک قطره از باز، pH به مقدار زیادی افزایش می یابد.

مثال ۲-۱۳: اگر محلول سود ۰٫۱ مولار برای تیترا سیون ۵۰ میلی لیتر از هیدروکلریک ا سید ۰٫۱ مولار ا ستفاده شود، pH محلول را در شرایط زیر بیابید:

الف) پیش از آغاز تیتراسیون **ب)** بعد از اضافه کردن ۴۰ میلی لیتر از سود

پاسخ: در ابتدای کار و پیش از آغاز تیتراسیون (**الف**) pH محلول با تعداد مول های H^+ هیدروکلریک اسید برابر است. چون این اسید قوی است، تمام غلظتش را به یون های سازنده اش تبدیل می کند. پس غلظت یون های H^+ در این مرحله برابر با ۰٫۱ مولار است:

$$pH = -\log[H^+] = -\log(0.1) = 1$$

پس از اضـــافه کردن ۴۰ میلی لیتر NaOH (ب)، تعداد یون های H^+ درون محلول کاهش می یابد. ۵۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید داشته ایم؛ و با این حساب، تعداد مول های H^+ درون محلول، 5×10^{-3} بوده است:

$$(0.05L)\times(0.1\frac{mol}{L})=5\times10^{-3}molH^+$$

چون سود یک باز قوی ا ست و تمام غلظت خود را به یون های سازنده اش تبدیل می کند، به همان میزان مول از سود که وارد محلول می شود، به همان میزان هم OH^- وارد شده و با H^+ واکنش می دهند:

$$(0.04L)\times(0.1\frac{mol}{L})=4\times10^{-3}molOH^-$$

برای به د ست آوردن غلظت نهایی یون های پروتون درون سامانه، باید تعداد مول های هیدروکسید را از تعداد مول های پروتون اولیه کم کنیم (با هم واکنش می دهند) تا تعداد مول های پروتون باقی مانده حساب شود. در انتها هم با تقسیم کردن این تعداد به حجم محلول (۵۰ میلی لیتر اولیه و ۴۰ میلی لیتر سود اضافه شده)، غلظت یون های پروتون به دست می آید:

$$[H^+]=\frac{(5\times10^{-3})-(4\times10^{-3})(mol)}{(0.05+0.04)(L)}=1.11\times10^{-2}M$$

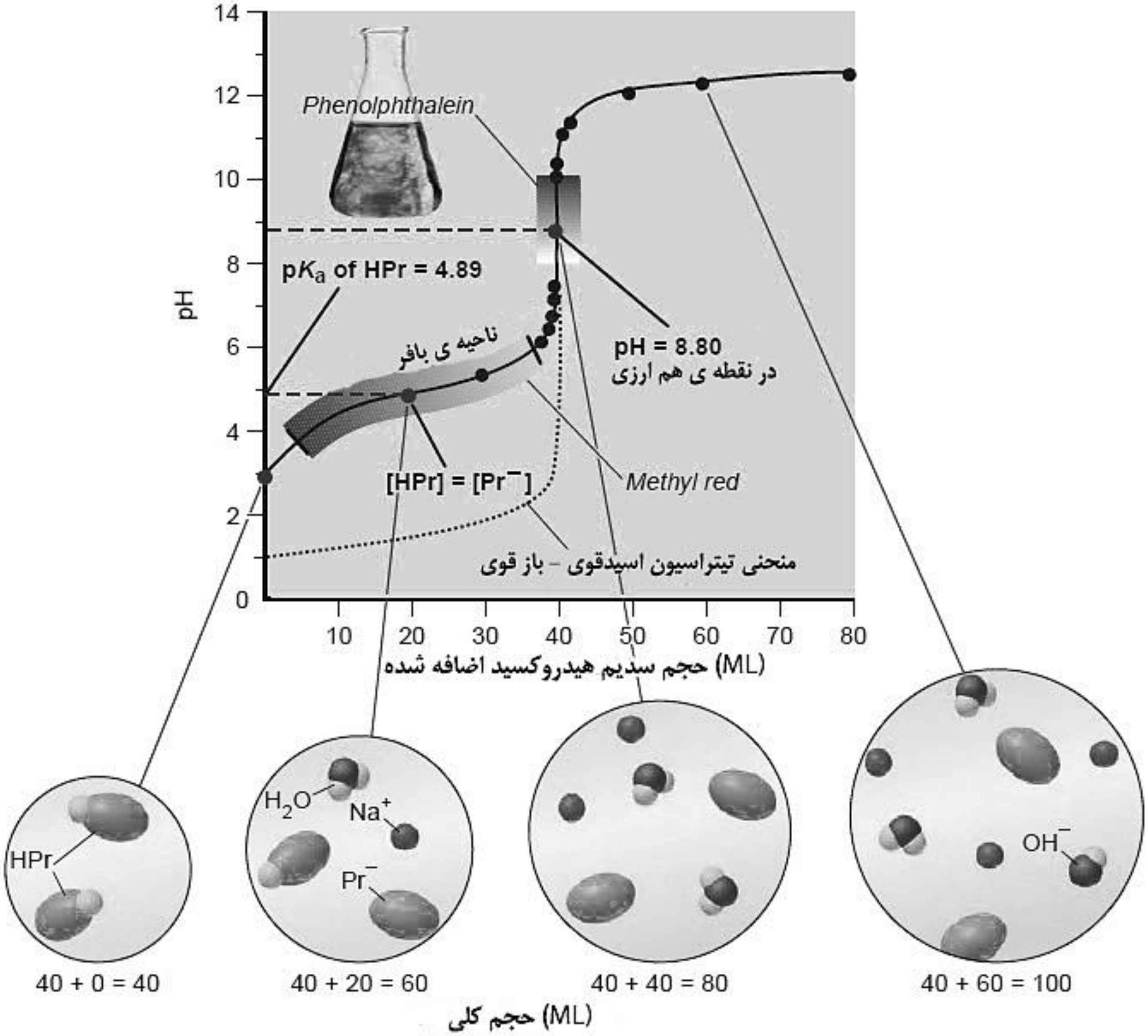
$$\rightarrow pH=-\log(1.11\times10^{-2})=1.95$$

تمرین ۲-۱۱: pH محلول مثال ۳-۱۲ را در شرایط زیر به دست آورید:

الف: پس از اضافه کردن ۵۰ میلی لیتر از سود

ب: پس از اضافه کردن ۵۰,۲ میلی لیتر از سود

در صفحه ی بعد، **منحنی تیتراسیون یک اسید ضعیف (مجهول) با یک باز قوی (معلوم)** را مشاهده می کنید. در اینجا منحنی کمی با منحنی بالا متفاوت است. اولاً این که چون اسید ضعیف است (HPr)، مقدار یون پروتون کمتری در سیستم دارد. به همین خاطر pH از نقطه ی بالاتری نسبت منحنی قبلی آغاز می شود. دوماً هرچه باز قوی (NaOH) بیشتر به سامانه وارد می شود، یون Pr^- بیشتری آزاد می شود و می تواند با HPr های باقی مانده، سامانه ی بافری ت شکیل دهد. به همین خاطر در این منحنی، به ناحیه ای که شیب نمودار آهسته به بالا می رود، **ناحیه ی بافر** می گویند. همچنین این نکته را مد نظر دا شته با شید که در قسمت میانی ناحیه ی بافر، تقریباً نیمی از HPr مصرف شده است و به همین دلیل، $[HPr]=[Pr^-]$. تفاوت دیگر این منحنی با منحنی پیشین، این ا ست که در اینجا نقطه ی هم ارزی، در pHی بالاتر از ۷ رخ می دهد. علت آن هم این است که آنیون آزاد شده از اسید ضعیف، یک باز مزدوج ضعیف محسوب می‌شود. این ماده از آب پروتون می گیرد و به جای آن یون OH^- آزاد می کند؛ که همین امر pH را کمی بالاتر می برد.



در اینجا انتخاب شناساگر آسان تر از تیتراسیون اسید قوی-باز قوی است چراکه ناحیه ای از منحنی که شیب تند دارد و نقطه ی هم ارزی در آن وجود دارد، کوچکتر از ناحیه ی شیب تند منحنی پیشین است. بنابراین می توان گفت که برای این گونه تیتراسیون ها، فنل فتالئین شناساگر مناسبی می باشد.

مثال ۲-۱۴: اگر محلول ۰٫۱ مولار سود برای تیتراسیون ۵۰ میلی لیتر استیک اسید ۰٫۱ مولار ($K_a = 1.8\times10^{-5}$) به کار رود، در صورت اضافه کردن ۴۰ میلی لیتر از NaOH، pH به چه عددی می رسد؟

پاسخ: زمانی که سود را به استیک اسید اضافه می کنیم، تا حد مشخصی سدیم استات و آب تشکیل می شود:

$$NaOH + CH_3COOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

اما نه قرار است که تمام سود در این واکنش مصرف شود و نه تمام استیک اسید. به همین خاطر می گوییم که *در اینگونه تیتراسیون ها، pH پیش از رسیدن به نقطه ی هم ارزی، وابسته به تعداد مول های استیک اسید باقی مانده، در نقطه ی هم ارزی وابسته به غلظت سدیم استات و پس از هم ارزی، وابسته به غلظت یون هیدروکسید در اطراف نقطه ی هم ارزی می باشد.*

نمونه ی ابتدایی استیک اسید، شامل 5×10^{-3} مول از این ماده است:

$$molCH_3COOH? = (0.05L)\times(0.1\frac{mol}{L}) = 5\times10^{-3}mol$$

اضافه کردن ۴۰ میلی لیتر از سود ۰٫۱ مولار، 4×10^{-3} مول یون هیدروکسید به محلول وارد می کند که باعث خنثی شدن همین مقدار استیک اسید می شود. تا به اینجای کار 4×10^{-3} یون استات تولید شده و 1×10^{-3} مول استیک اسید درون سیستم باقی مانده اند:

$$(4\times10^{-3}molOH^-) + (5\times10^{-3}molCH_3COOH) \rightarrow$$
$$(4\times10^{-3}molH_2O) + \underline{(4\times10^{-3}molCH_3COO^-) + (1\times10^{-3}CH_3COOH)}$$

حالا برای به دســـت آوردن غلظت این دو ماده، باید این تعداد مول را به حجم نهایی که ۹۰ میلی لیتر اســـت (۵۰ میلی لیتر استیک اسید اولیه و ۴۰ میلی لیتر سود اضافه شده)، تقسیم کنیم:

$$[CH_3COOH] = \frac{1\times10^{-3}mol}{0.09L} = 0.0111M$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{4\times10^{-3}mol}{0.09L} = 0.0444M$$

حالا برای به دست آوردن غلظت یون پروتون درون سیستم می توانیم از ثابت یونش استیک اسید استفاده کنیم:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \rightarrow 1.8\times10^{-5} = \frac{[H^+][0.0444]}{[0.0111]}$$

$$\rightarrow [H^+] = \frac{1.8\times10^{-5}}{4} = 4.5\times10^{-6} \Rightarrow pH = -\log(4.5\times10^{-6}) = 5.34$$

در این مثال می توانستیم pH را از رابطه ی هندرسون-هاسل باخ نیز به دست آوریم.

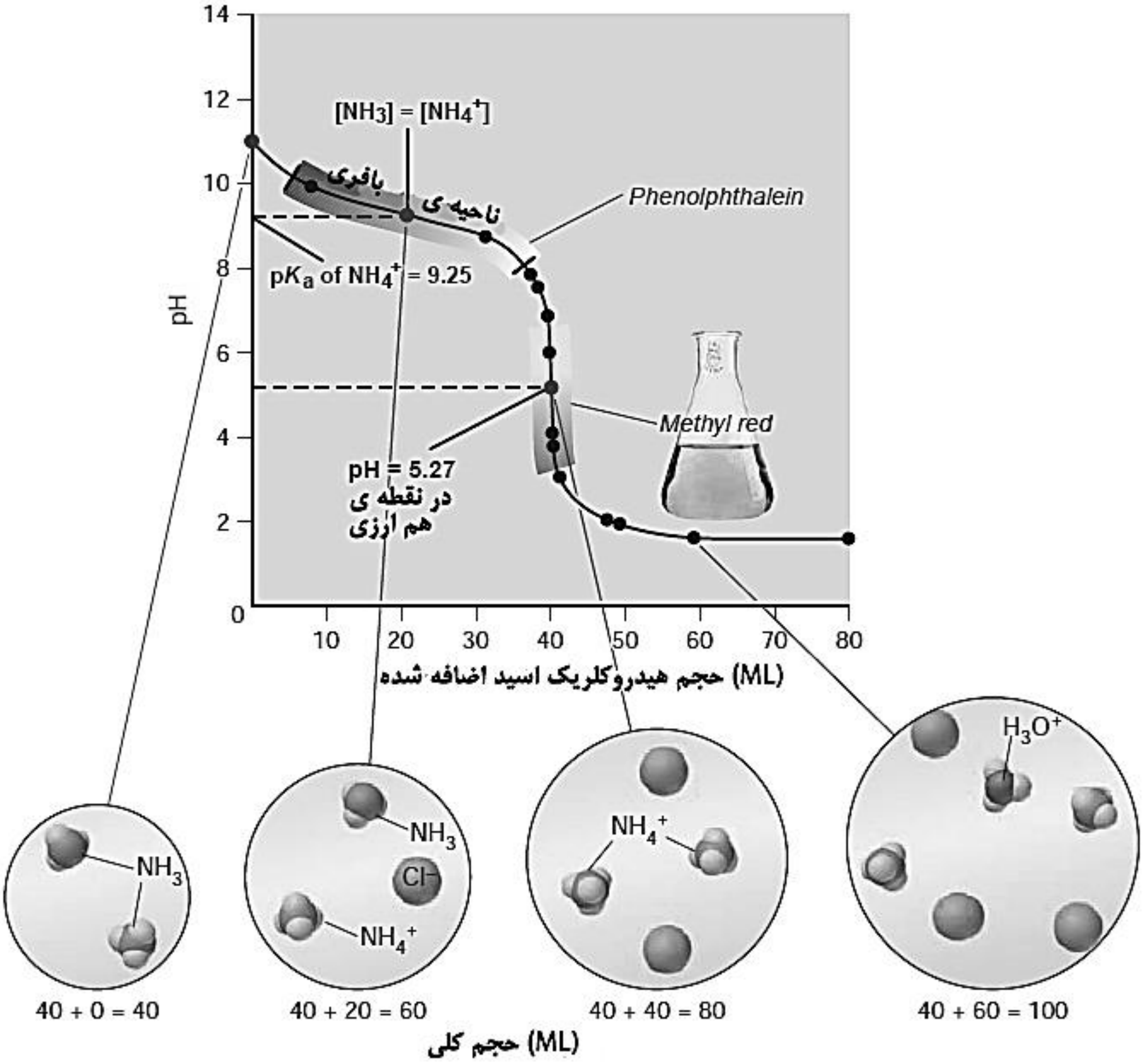
تمرین ۲-۱۲: pH محلول مثال ۳-۱۳ را در شرایط زیر به دست آورید:

الف: پس از اضافه کردن ۵۰ میلی لیتر از سود

ب: پس از اضافه کردن ۵۰٫۲ میلی لیتر از سود

نوع بعدی منحنی تیتراســیون که در این درس بررســی خواهیم کرد، **تیترا سیون یک باز ضعیف (مجهول) تو سط یک ا سید قوی (معلوم)** است. در محلول مجهول اولیه ی ما یک باز ضعیف (آمونیاک) قرار دارد؛ پس pH>۷ است. وقتی از اسید قوی (HCl) ذره ذره به آن اضافه می کنیم، ناحیه ای بافری متشکل از NH_3 و NH_4^+ تشکیل می شود:

$$HCl + \underline{NH_3} \rightleftharpoons Cl^- + \underline{NH_4^+}$$



همچنین در نقطه ی میانی ناحیه ی بافر، اسید به مقداری اضافه شده است که تعداد مول های آمونیاک و یون آمونیوم برابرند. بنابراین در این نقطه $pH = pK_a(NH_4^+)$ است. پس از ناحیه ی بافر، منحنی به صورت عمودی نزول می کند تا به نقطه ی اکیوالان (تعادل) بر سد. در این نقطه تمام آمونیاک مصرف شده و در محلول فقط NH_4^+ و Cl^- یافت می شود (توجه داشته باشید که pH در نقطه ی اکیوالان کمی کمتر از ۷ است چراکه یون کلر با آب واکنش نمی دهد اما یون آمونیوم خاصیت اسیدی دارد). در ادامه هم با افزودن مقدار HCl بیشتر، pH کاهش می یابد.

۲ – ۱۱ حاصل ضرب انحلال پذیری

یک ماده ممکن است به راحتی در آب حل شود (مانند NH_4Cl و $NaNO_3$) و به سختی محلول سیرشده تولید کند اما ماده ی دیگری ممکن است به سختی در آب حل شده و یا اصلاً حل نشود؛ در چنین مواردی غلظت های بسیار پایین این مواد در آب (مانند ۰٫۰۰۱M) نیز تولید محلول اشباع یا سیر شده می کنند. یکی از این مواد نقره برمید (AgBr) است. وقتی مقداری از این ماده را در آب می ریزیم، آن میزان بسیار کم که قابل حل شدن باشند، حل می شوند و مابقی کف ظرف ته نشین می گردند. آن میزانی هم که حل شده، به یون های سازنده اش تبدیل می شود که این یون ها با آن ته نشین ها در تعادل قرار می گیرند:

$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + Br^{-}(aq)$$

به چنین تعادل موازنه شده ای، **تعادل حلالیت**[1] می گویند. مانند سایر تعادل ها، این جا هم می توان عبارت ثابت تعادل را تعریف کرد؛ با این تفاوت که این بار به جای عبارت ثابت تعادل، به آن حا صل ضرب انحلال پذیری (K_{sp}) می گویند (در نو شتن حا صل ضرب انحلال پذیری، به خاطر داشته باشید که غلظت AgBr(s) ثابت است):

$$K_{sp} = [Ag^{+}][Cl^{-}]$$

این که یک ماده ی کم محلول یا نامحلول تا چه حد می تواند حلالیت داشته باشد و اینکه حاصل ضرب انحلال پذیری آن چقدر است، دو مفهوم متفاوت هستند اما به هم ربط دارند. **حلالیت** به میزان ماده ی حل شونده در واحد حجم محلول (mol/L) گفته می شود که تا سیرشدن محلول پیش می رود اما ← حاصل ضرب یونی به تعادل میان یون های حل شده و جامد حل نشده از ماده در *محلول سیرشده* اشاره دارد. به طور کلی نیز می توان گفت که مواد کم محلول در حلال های آبی، حاصل ضرب انحلال پذیری کم تری نیز دارند.

مثال ۲-۱۵: اگر حاصل ضرب انحلال پذیری باریم سولفات در دمای ۲۵ درجه برابر با 1.1×10^{-10} باشد، غلظت این ماده در محلول را بر حسب مول بر لیتر به دست آورید.

پاسخ: بیشتر ترکیبات یونی (ترکیباتی که از پیوند یونی به دست آمده اند به جز اسید ها و باز های ضعیف) به هنگام حل شدن در آب، به میزان برابر غلظت خود را به یون های سازنده شان تبدیل می کنند. به عنوان مثال اگر اینجا دو مول باریم سولفات داشتیم، دو مول یون باریم و دو مول یون سولفات در آب به وجود می آمد. تعادل حلالیت باریم سولفات عبارت است از:

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$
$$\rightarrow K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$
$$\Rightarrow 1.1 \times 10^{-10} = x^2 \rightarrow x(=[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]) \cong 1 \times 10^{-5}$$

با توجه به توضیحات ابتدایی و محاسبات بالا می توان نتیجه گرفت که غلظت باریم سولفات در محلول، برابر با 1×10^{-5} مولار است.

تمرین ۲-۱۳: اگر در دمای ۲۵ درجه، ۰٫۰۰۱۸۸ گرم نقره کلرید را در یک لیتر آب بریزیم، حاصل ضرب انحلال پذیری آن چقدر می شود؟ (جرم مولی AgCl برابر با ۱۴۳ گرم بر مول است)

---

[1] Solubility Equilibrium

تمرین ۲-۱۴: اگر در دمای ۲۵°C، مقدار $7.8\times10^{-5}mol$ نقره کرومات در یک لیتر آب حـــل شود، K_{sp} را برای به دست آورید.

برخی از نمک ها در آب، با این که در آب کم محلول یا نامحلول هستند اما انحلال پذیری بالاتر از مقدار پیش بینی شده توسط K_{sp} دارند. یکی از انواع این نمک ها، باریم کربنات است که مطابق معادله ی زیر، یون های سازنده ی آن با مقداری که ته نشین شده است، در تعادل قرار می گیرند:

$$BaCO_3(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

یون کربنات خود یک باز ضعیف است (باز مزدوج کربنیک اسید) بنابراین با آب واکنش داده و از غلظت آن در این واکنش کاسته می شود:

$$H_2O(l) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$$

این کم شدن یون در تعادل اول، باعث می شود تا مطابق با اصل لوشاتلیه، تعادل به سمت راست جابه‌جا شود. و این یعنی حل شدن بیشتر باریم کربنات ته نشین شده. اگر بخواهیم K_{sp} را ملاک انحلال پذیری قرار دهیم، باید به تعادل اول رجوع کنیم در صورتی که در واقعیت، مقدار باریم کربنات بیشتری برای جبران کمبود یون کربنات مصرف می شود.

۲ – ۱۲ رسوب دهی و K_{sp}

گفتیم که حاصل ضرب انحلال پذیری، به تعادل میان یون های حل شده و ذرات ته نشین شده در یک محلول از ماده ی کم محلول اشاره دارد. این ذرات ته نشین شده را به اصطلاح رسوب های ماده می نامیم.

مانند تعادل های شیمیایی که در آن ها از مفهومی به اسم **خارج قسمت واکنش** (Q) استفاده می کردیم و با آن به تعادل رسیدن را پیش بینی می کردیم، در این جا هم می توان از موردی مشابه به اسم **حاصل ضرب یونی** (Q_{sp}) استفاده کرد. طریقه ی به دست آوردن Q_{sp} مشابه K_{sp} است با این تفاوت که در این جا باید از غلظت های لحظه ای مواد (نه غلظت های تعادلی) استفاده کنیم. برای این که ببینیم رسوب دهی یک محلول به چه میزان است، باید حاصل ضرب یونی را محاسبه کرده و سپس آن را با مقدار K_{sp} مقایسه کنیم. سه نوع مقایسه در این جا امکان پذیر است:

۱- $Q_{sp}<K_{sp}$: این محلول سیرنشده است و می توان مقدار بیشتری از جامد را به آن اضافه کرد (رسوب تشکیل نشده است).

۲- $Q_{sp}=K_{sp}$: این محلول سیر شده است (در مرز رسوب دهی هستیم).

۳- $Q_{sp}>K_{sp}$: این محلول فراسیر شده است (رسوب تشکیل می شود).

مثال ۲-۱۶: آیا با مخلوط کردن ۲۰mL از نقره نیترات $4.5\times10^{-3}M$ با ۱۰ mL از ســـدیم برمات $7.5\times10^{-2}M$ رسوبی از نقره نیترات خواهیم داشت؟ ($K_{sp(AgBrO_3)} = 6.7\times10^{-5}$)

پاسخ: برای تشکیل رسوب باید Q_{sp} تعادل $AgBrO_3(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + BrO_3^-(aq)$، بیشتر از K_{sp} باشد. چون در این جا با ترکیب کردن دو محلول، حجم تغییر کرده است، برای محاسبه ی حاصل ضرب یونی باید ابتدا غلظت های جدید را محاسبه کرد.

$$molAg^{+}? = (0.02L)(4.5\times10^{-3}\frac{mol}{L}) = 9\times10^{-5} molAg^{+}$$

$$\rightarrow [Ag^{+}] = \frac{9\times10^{-5} molAg^{+}}{0.03L} = 3\times10^{-3} M$$

$$molBrO_3^{-}? = (0.01L)(7.5\times10^{-2}\frac{mol}{L}) = 7.5\times10^{-4} molBrO_3^{-}$$

$$\rightarrow [BrO_3^{-}] = \frac{7.5\times10^{-4} molBrO_3^{-}}{0.03L} = 2.5\times10^{-2} M$$

حالا می توان حاصل ضرب یونی را به دست آورد:

$$Q_{sp} = [Ag^{+}][BrO_3^{-}] = (3\times10^{-3})(2.5\times10^{-2}) = 7.5\times10^{-5}$$

بنابراین نتیجه می گیریم که چون $Q_{sp} > K_{sp}$ است، رسوب تشکیل می شود.

تشخیص ماده ی رسوب: برای این که بفهمیم در ترکیب دو محلول، کدام یون ها با یکدیگر پیوند می دهند و ته نشین می شوند، باید وزن مولکولی یونها را چک کنیم. به عنوان نمونه در مثال ۳-۱۵، چهار یون داریم:

$Ag^{+} : 107$

$BrO_3^{-} : 127$

$Na^{+} : 23$

$NO_3^{-} : 62$

دو یونی که وزن سنگین تری دارند، با یکدیگر واکنش داده و تشکیل یک ماده می دهند و به خاطر وزن بیشتر، احتمال ته نشینی بیشتری خواهند داشت. بنابراین در این مثال یون های نقره و برومات به دلیل وزن بیشتر تشکیل نقره برومات داده و رسوب دهی می کنند.

تمرین ۲-۱۵:

الف: اگر غلظت یون های نقره و کلر هر دو برابر با $1\times10^{-5}M$ باشد، آیا رسوبی از نقره کلرید خواهیم داشت؟

ب: اگر بخواهیم رسوبی از نقره کلرید داشته باشیم، در صورتی که غلظت یون نقره برابر با $1\times10^{-5}M$ باشد، غلظت یون کلر چقدر باید باشد؟

۲–۱۳ عوامل موثر بر انحلال

انحلال پذیری ترکیبات یونب در محلول های آبی، به عوامل مختلفی بستگی دارند. ما در این جا به چهار عامل اصلی مرتبط با بحث اشاره خواهیم کرد:

۲–۱۳–۱ اثر اسید ها و تغییرات pH

همانطور که پیش از این گفته شد، بسیاری از نمک ها (ترکیبات یونی) در آب کم محلول یا نامحلول هستند. اگر یک نمک، یونی با ساختار نسبتاً ساده داشته باشد، اسید ها می توانند در انحلال پذیری آن ها نقش داشته باشند. به عنوان مثال کلسیم کربنات را تصور کنید. این ماده در آب بسیار کم حل می شود (K_{sp} آن بسیار پایین است):

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq), K_{sp} = 8.7\times10^{-9}$$

از آن جایی که کلسیم کربنات به میزان کمی حل می شود، می توان نتیجه گرفت که غلظت یون های آن در محلول آبی نیز بسیار پایین است. حال اگر اسید (در اینجا بیشتر منظور از اسید، یون H^{+} است) به آن اضافه کنیم، یون پروتون می تواند با یون کربنات زنجیره ای از واکنش ها را بسازد:

$$\#1: CO_3^{2-}(aq) + H^{+}(aq) \rightleftharpoons HCO_3^{-}(aq) + H_2O(l)$$
$$\#2: HCO_3^{-}(aq) + H^{+}(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$
$$\#3: H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2O(l)$$

واکنش نخست، واکنش میان یک باز نسبتاً قوی (یون کربنات) با یک اسید نسبتاً قوی است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که تقریباً تمام یون کربنات درون محلول، تبدیل به هیدروژن کربنات می شود. در واکنش دوم، کربنیک اسیدی تشکیل می شود که بسیار ناپایدار است و بلافاصله پس از تشکیل در آب، مطابق واکنش ۳، به گاز CO_2 و آب تبدیل می شود. واکنش سوم یک واکنش تقریباً یک طرفه به سمت تولید فراورده ها است به طوری که ثابت تعادل آن تقریباً برابر با 10^5 می باشد.

کربن دی اکسید تولید شده در واکنش سوم، گاز است و از آب خارج می شود. بنابراین مطابق با اصل لو شاتلیه، تعادل به سمت مصرف کربنیک اسید می رود. ← غلظت کربنیک اسید کاهش یافته است و همین باعث می شود تا در واکنش دوم، باز هم مطابق با اصل لوشاتلیه، تعادل به سمت راست رفته و غلظت هیدروژن کربنات کمتر شود. ← به همین منوال با کاهش غلظت هیدروژن کربنات، در واکنش اول، تعادل به سمت راست رفته و کاهش یون کربنات خواهیم داشت. ← در ادامه و در تعادل مربوط به کلسیم کربنات، چون غلظت یون کربنات کاهش یافته است، تعادل به سمت راست می رود و یون بیشتری تولید می کند. (انحلال پذیری بیشتر).

به طور کلی می توان گفت که *نمک های کم محلولی که آنیون آن ها یک باز لوری-برونستد باشد، با اضافه کردن اسید، انحلال بیشتری خواهند یافت*. این قانون برای کربنات ها، سولفید ها، فسفات ها و ... بیشتر از سایر نمک ها به کار می رود. برخی از سولفید ها مانند HgS، CuS و CdS هم هستند که از این قانون پیروی نکرده و در دسته ی مواد مطلقاً نامحلول قرار می گیرند.

۲-۱۳-۲ اثر یون مشترک

گاهی می خواهیم یکی از یون هایی را که درون محلول است خارج کنیم. یکی از راه های متداول آن، تشکیل رسوبی از آن یون است. به عنوان مثال، یون باریم توانایی جذب بالای اشعه X را دارد و می توان از آن برای تهیه ی عکس های پزشکی استفاده کرد اما این یون سمی است و به هیچ وجه نباید وارد سیالات بدن شود. باریم سولفات یکی از نمک هایی است که می تواند وظیفه ی یون باریم را انجام دهد اما همچنان این نمک هم سمی بوده و هم برای اپراتور دستگاه و هم برای بیمار خطرناک است. بنابراین باید میزان آن کنترل شود.

حلالیت باریم سولفات در آب و در دمای ۲۵ درجه، برابر $1\times10^{-5}\text{mol.L}^{-1}$ است. این بدان معنا ست که غلظت یون های آزاد شده ی این نمک هم در محلول برابر همین عدد است:

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

حال اگر نمک دیگری که در ساختار خود سولفات داشته باشد (مانند Na_2SO_4) به محلول اضافه کنیم، غلظت یون های سولفات بالا رفته و در نتیجه تعادل بالا به سمت چپ بر می گردد. یعنی تولید باریم سولفات جامد بیشتر و در نتیجه کاهش غلظت یون باریم. در این جا یون سولفات را یون مشترک می نامیم زیرا در هر دو ماده ی حل شده (هم باریم سولفات و هم سدیم سولفات) حضور دارد. یون های مشترک باعث برگشت تعادل به سمت چپ می شوند؛ اثری که از آن به عنوان **اثر یون مشترک** یاد می شود: *حضور حل شونده ی دومی که یون مشترک با حل شونده ی اول دارد، میزان انحلال یون ها را کاهش می دهد.*

مثال ۲-۱۷: انحلال پذیری نقره کلرید در آب خالص برابر با $1.3\times10^{-5}\text{mol.L}^{-1}$ است. اگر مقداری از این ماده را در محلول ۰٫۵۵ مولار NaCl قرار دهیم، مقدار گرم AgCl که می تواند در این محلول حل شود را به دست آورید ($K_{sp(AgCl)} = 1.8\times10^{-10}$).

پاســـخ: باید این نکته را مد نظر قرار دهیم که در این محلول، دو منبع مختلف برای یون کلر داریم. پس می توان پیش بینی کرد که به دلیل اثر یون مشـــترک، انحلال پذیری AgCl در حضـــور NaCl، پایین تر از انحلال پذیری آن در آب خالص باشد. از آن جایی که AgCl تنها منبع تامین Ag^+ است، می توان گفت که غلظت این یون در تعادل زیر با غلظت AgCl در محلول (S) برابر است:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$

اگر یون مشترکی در کار نبود و AgCl در آب خالص حل می شد، می توانستیم بگوییم $[Ag^+]=[Cl^-]$. اما این جا که یون مشترک داریم نمی توانیم S را برابر با [Cl] در نظر بگیریم.

$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$		
غلظت اولیه (مولار)	۰	۰,۵۵
تغییر غلظت ها با آغاز واکنش (مولار)	+S	+S
غلظت ها در تعادل (مولار)	S	S+۰,۵۵

غلظت یون کلر در حالت تعادل، برابر است با غلظتی که سدیم کلرید تولید کرده است (۰,۵۵) بااضافه ی غلظتی که نقره کلرید تولید کرده است (S). از آن جایی هم که سدیم کلرید یک نمک محلول در آب است، پیش بینی می کنیم که S بسیار کمتر از ۰,۵۵ مولار یون کلرید تولید شده توسط NaCl باشد.

با استفاده از غلظت های تعادلی که در جدول برای AgCl داریم می توانیم عبارت حاصل ضرب انحلال پذیری (K_{sp}) را برای آن بنویسیم:

$$K_{sp} = 1.8\times10^{-10} = [Ag^{+}][Cl^{-}] = (S)(S+0.55)$$

از آن جایی که گفتیم میزان یون کلر تولید شده توسط AgCl در برابر یون کلر تولید شده توسط NaCl بسیار ناچیز است، می توان از S در (S+۰,۵۵) صرف نظر کرد. بنابراین عبارت بالا به صورت زیر در می آید:

$$(S)(0.55) = 1.8\times10^{-10} \rightarrow S = \frac{1.8\times10^{-10}}{0.55} = 3.3\times10^{-10}M$$

بنابراین غلظت یون نقره که برابر با غلظت کل AgCl در این محلول بود را به دســـت آوردیم. حالا با اســـتفاده از وزن مولکولی نقره کلرید، می توان مقدار آن را در محلول به دست آورد:

$$\frac{3.3\times10^{-10}molAgCl}{1L} \times \frac{143.4gAgCl}{1molAgCl} = 4.7\times10^{-8}gAgCl.L^{-1}$$

تمرین ۲-۱۶: منیزیم (II) هیدروکسید ($Mn(OH)_2$) در آب بسیار نامحلول است ($K_{sp(Mn(OH)_2)} = 1.9\times10^{-13}$). انحلال پذیری این ماده را در الف) آب خالص و ب) pH=۱۱ به دست آورید.

۲-۱۳-۳ تشکیل یون کمپلکس (پیچیده)

همانطور که در بخش ۲-۴ خواندیم، کاتیون اکثر فلزات می توانند باز لوویس باشند چراکه با داشتن حداقل یک اوربیتال خالی می توانند جفت الکترون های ناپیوندی بازهای لوویس را در خود جای دهند. در اینگونه واکنش های اسید و باز لوویس، محصول یک یون کمپلکس (یونی که ساختار پیچیده ای دارد) است. به عنوان مثال واکنش مس با آمونیاک را در نظر بگیرید:

$$Cu^{2+}(aq)+4NH_3(aq)\rightleftharpoons[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)$$

اکثر نمک های فلزی در آب نامحلول یا بسیار کم محلول هستند؛ بنابراین برای حل کردن آن ها یون های کمپلکسی که اکثراً شامل $S_2O_3^{2-}$، NH_3، OH^- و CN^- هستند تشکیل می دهیم. به عنوان مثال حلالیت AgBr در آب فوق العاده پایین است (چیزی در حدود 7.19×10^{-7} M) با این حال، همین نقره کلر ید به راحتی در سدیم تیوسولفات ($Na_2S_2O_3$) با تشکیل یون کمپلکس $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ حل می شود:

$$AgBr(s)+2S_2O_3^{2-}(aq)\rightleftharpoons[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq)+Br^-(aq)$$

اینگونه حل شدن این نمک فلزی را می توان حاصل از جمع کردن دو واکنش دانست. یکی واکنش تعادل میان جامد ته نشین شده و یونهای حل شده در سیستم های آبی و دیگری واکنش مربوط به تشکیل یون کمپلکس:

$$AgBr(s)\rightleftharpoons Ag^+(aq)+Br^-(aq)$$
$$Ag^+(aq)+2S_2O_3^{2-}(aq)\rightleftharpoons[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq)$$
$$\overline{AgBr(s)+2S_2O_3^{2-}(aq)\rightleftharpoons[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq)+Br^-(aq)}$$

تشکیل یون کمپلکس در این تعادل، نه به انحلال پذیری نقره برمید در محیط آبی مربوط است و نه به انحلال پذیری این ماده در سدیم تیو سولفات. بلکه فرایندی جداگانه ا ست که می توان ثابت تعادل دیگری برایش تعریف کرد. آن را **ثابت تشکیل** می نامند و با K_f نمایش می دهند. برای مثال بالا، عبارت ثابت تشکیل را می توان به صورت زیر نوشت:

$$K_f=\frac{[[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}]}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2}$$

مثال ۲-۱۸: اگر K_{sp} برای نقره کلرید 1.8×10^{-10} و K_f برای $[Ag(CN)_2]^-$ برابر 1.4×10^{20} باشد، نشان دهید که نقره کلرید در NaCN حل می شود.

پاسخ: بر اساس توضیحات صفحه ی پیش، می توان واکنش کلی را از جمع دو واکنش دیگر به دست آورد:

$$AgClO_3(s)\rightarrow Ag^+(aq)+Cl^-(aq)\cdots K_{sp}=1.8\times10^{-10}$$
$$Ag^+(aq)+2CN^-(aq)\rightarrow[Ag(CN_2)]^-(aq)\cdots K_f=1.4\times10^{20}$$
$$\overline{AgClO_3(s)+2CN^-(aq)\rightarrow[Ag(CN_2)]^-(aq)+Cl^-(aq)\cdots K=K_{sp}\times K_f=2.5\times10^{10}}$$

ثابت تعادل واکنش کلی که نشان دهنده ی حل شدن نمک و تشکیل ساختار پیچیده ی فعال است، از ضرب ثابت های تعادل دو واکنشی که با هم جمع شدند به دست آمد. عدد این ثابت تعادل نسبتاً بزرگ است که این خود نشان دهنده ی حل شدن $AgCl$ در $NaCN$ است.

تمرین ۲-۱۷: اگر K_{sp} برای نقره کلرید 1.8×10^{-10} و K_f برای $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ برابر 2×10^{13} با شد، نشان دهید که انحلال نقره کلرید توسط یون پیچیده ی $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ خودبه‌خودی است.

۲ –۱۴ آمفوتر شدن (آمفوتریسم)

بیشتر هیدروکسید های فلزی در آب نامحلول و یا بسیار کم محلول هستند اما در محیط های اسیدی یا بازی با غلظت بالا حل می شوند. این مسئله به خاطر آمفوتر بودن این هیدروکسید ها است. یعنی هم توانایی واکنش با یون پروتون و هم یون های هیدروکسید را دارند. آلومینیوم هیدروکسید ($Al(OH)_3$) نمونه ای از هیدروکسید های فلزی است که همزمان نقش آمفوتر را نیز می تواند بازی کند. وقتی با یک اسید واکنش می دهد، به عنوان یک باز عمل کرده و درون اسید حل می شود:

$$Al(OH)_3(s)+3AH(aq)\rightarrow A^-(aq)+Al^{3+}(aq)+6H_2O(l)$$

هنگام واکنش با بازها هم تشکیل یون کمپلکس داده و به این طریق خود را در باز حل می کند:

$$Al(OH)_3(s)+BOH(aq)\rightarrow [Al(OH)_4]^-(aq)+B^+(aq)$$

مفاهیم کلیدی:

برخی از مفاهیم مهم این فصل، در زیر آورده شده است. این بخش مستقیماً از کتاب شیمی عمومی مورتیمر قرار داده شده است.

شناساگر اسید و باز ترکیبی که با تغییر pH محلول، تغییر رنگ می دهد.

ثابت تفکیک اسید (K_a) یک ثابت تعادل است که به تعادل مربوط به یک اسید ضعیف و یون های حاصل از آن در محلول اشاره دارد.

ثابت تفکیک باز (K_b) یک ثابت تعادل است که به تعادل مربوط به یک باز ضعیف و یون های حاصل از آن در محلول اشاره دارد.

بافر محلولی که توانایی حفظ pH خود در یک مقدار نسبتاً ثابت، حتی در صورت افزایش مقادیر کم اسید و باز را داشته باشد.

اثر یون مشترک اثر مربوط به افزایش ترکیبی که یک یون مشترک با ترکیبات موجود در یک سیستم تعادلی داشته باشد.

درجه ی تفکیک (α) آن بخش از غلظت کل یک الکترولیت ضعیف که در محلول آبی و در حالت تعادل، به صورت یونی است.

نقطه پایان نقطه ای در تیترکردن که در آن شناساگر تغییر رنگ می دهد.

نقطه هم ارزی نقطه ای در تیتر کردن، هنگامی که مقدار هم ارز اسید یا باز به نمونه‌ی اسید یا باز تیترشونده، اضافه شود.

معادله ی هندرسون-هاسل باخ معادله ای است که امکان محاسبه ی pH یک محلول بافر را فراهم می آورد.

هیدرولیز واکنش یک کاتیون/آنیون با آب که بر pH نیز اثر می گذارد.

ثابت تفکیک آب حاصل ضرب غلظت یون پروتون در غلظت یون هیدرکسید در هر سیستم آبی و در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.

حاصل ضرب انحلال پذیری ثابت تعادل سیستمی شامل یک ماده با انحلال پذیری اندک در تعادل با یون های سیر شده ای از یون های آن. این ثابت، حاصل ضرب غلظت های یونی است که در آن غلظت ها به توان ضریب مربوطه در معادله ی شیمیایی موازنه شده رسیده باشند.

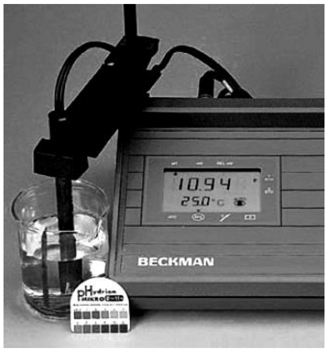
حاصل ضرب یونی مقدار به دست آمده با قرار دادن غلظت های پیشنهادی در معادله ای مشابه با حاصل ضرب انحلال پذیری.

یون کمپلکس تجمعی شامل یک کاتیون فلزی مرکزی که با عده ای از یون های پیچیده احاطه شده است.

آمفوتریسم: خاصیت هیدرروکسید های مربوط به فلزات معین که به آن ها نقش اسید یا باز می بخشد. مواد آمفوتری در آب انحلال ناپذیرند ولی در محلول های دارای pH بالا حل می شوند.

NH_4Cl

NaCl



Na_2CO_3

تصاویر بالا به کدام یک از مفاهیم ارائه شده در این فصل اشاره دارند؟

مسائل فصل دوم:

یونش

۱. پروپانوییک اسید ($HC_3H_5O_2$) یک اسید ضعیف تک پروتونی است که در یک محلول ۰,۲۵M به اندازه ی ۰,۷۲٪ یونیده می شود. ثابت یونش این این اسید چقدر است؟

۲. محلول ۰,۲M دی کلرواستیک اسید (HO_2CCHCl_2) که یک اسید ضعیف تک پروتونی است، به میزان ۳۳٪ یونیده می شود. ثابت یونش این اسید چقدر است؟

۳. غلظت $OH^-(aq)$ در محلول ۰,۲۵M بنزیل آمین $C_7H_7NH_2$ برابر $2.4\times10^{-3}M$ است. مقدار Kb یونش بنزیل آمین در محلول آبی چقدر است؟

۴. غلظت $OH^-(aq)$ در محلول ۰,۲۵M استریکنین ($C_{21}H_{22}N_2O_2$ که در معادله ی زیر با St مشخص شده است) برابر $6.7\times10^{-4}M$ است. $St + H_2O \rightleftharpoons StH^+ + OH^-$: مقدار Kb یونش استریکنین در محلول آبی چقدر است؟

۵. غلظت یون پروتون در محلول ۰,۳M سیانواستیک اسید ($H(O_2CCH_2CN)$) برابر ۰,۰۳۲M است. مقدار Ka یونش این ماده در محلول آبی چقدر است؟

۶. ثابت یونش لاکتیک اسید ($HC_3H_5O_3$) برابر 1.5×10^{-4} است. الف: غلظت یون پروتون را در محلول ۰,۱۶M لاکتیک اسید به دست آورید. ب: درصد یونش این ماده در این محلول چقدر است؟

۷. اسید ضعیف HX در محلول ۰,۱۵M به میزان ۱,۲٪ یونیده می شود. چند درصد HX در محلول ۰,۰۳M یونیده شده است؟

۸. غلظت $OH^-(aq)$ در محلول آبی تری متیل آمین ($(CH_3)_3N$) برابر $6\times10^{-3}M$ است. غلظت تری متیل آمین چقدر است؟

۹. در محلولی که از ۰,۲۲ مول سدیم فرمات ($NaCHO_2$) و ۰,۱۵ مول HCl با حجم کل ۱ لیتر تهیه شده، غلظت $H^+(aq)$، $CHO_2^-(aq)$ و $HCHO_2(aq)$ چقدر است؟

۱۰. در محلولی که از افزودن ۱۵۰mL از NH_4Cl ۰,۴۵M به ۳۰۰mL از NaOH ۰,۳M تهیه شده، غلظت $NH_3(aq)$، $NH_4^+(aq)$ و $OH^-(aq)$ چقدر است؟

یونش آب – pH – شناساگرها

۱۱. غلظت $OH^-(aq)$ و $H^+(aq)$ در الف) محلول ۰,۰۱۵M از HNO_3 و ب) محلول ۰,۰۰۲۵M از $Ba(OH)_2$ چقدر است؟

۱۲. غلظت $OH^-(aq)$ و $H^+(aq)$ در الف) محلول ۰,۰۰۰۳M از HCl و ب) محلول ۰,۰۱۶M از $Ca(OH)_2$ چقدر است؟

۱۳. در هریک از موارد زیر، pH چقدر است؟

الف) $[H^+]=7.3\times10^{-5}$ ب) $[H^+]=0.084M$ ج) $[H^+]=0.0056M$

د) $[H^+]=3.9\times10^{-8}M$ هـ) $[OH^-]=3.3\times10^{-4}M$ و) $[OH^-]=0.042M$

۱۴. غلظت یون پروتون در هر یک از موارد زیر چقدر است؟

الف) $pH=1.23$ ب) $pH=9.65$ ج) $pOH=4.32$ د) $pOH=8.16$

۱۵. در موارد الف تا د سؤال قبل، غلظت یون هیدروکسید را به دست آورید.

۱۶. pH محلول ۰٫۲۶M اسید ضعیف HX برابر ۲٫۸۶ است. ثابت یونش این اسید را به دست آورید.

۱۷. pH محلول ۰٫۴۴M باز ضعیف B برابر ۱۱٫۲ است. ثابت یونش این باز را به دست آورید.

۱۸. ثابت یونش شناساگر HIn برابر 9×10^{-9} است. رنگ این شناساگر در محیط اسیدی زرد و در محیط بازی قرمز است. هنگامی که نسبت فرم زرد رنگ به قرمز برابر ۳۰ به ۱ شود، رنگ زرد مشاهده خواهد شد. اما اگر نسبت فرم قرمز به زرد، تنها ۲ به ۱ باشد، رنگ قرمز را می توانیم ببینیم. این شناساگر در چه بازه ای از pHها تغییر رنگ می دهد؟

اثر یون مشترک – محلول های بافر

۱۹. از انحلال ۰٫۰۱ مول سدیم نیتریت ($NaNO_2$) در ۱۰۰mL نیترواسید HNO_2 ۰٫۰۳۵M محلولی به دست آمده است. اگر حجم این محلول را همان ۱۰۰mL فرض کنیم، الف) pH محلول و ب) درصد یونش HNO_2 را محاسبه کنید.

۲۰. از انحلال ۰٫۰۱ مول سدیم فرمات ($NaCHO_2$) در ۱۰۰mL فرمیک اسید $HCHO_2$ ۰٫۰۲۵M محلولی به دست آمده است. اگر حجم این محلول را همان ۱۰۰mL فرض کنیم، الف) pH محلول و ب) درصد یونش $HCHO_2$ را محاسبه کنید.

۲۱. pH محلولی به حجم ۲۰۰ میلی لیتر که از ۰٫۰۲۸ mol اسید ضعیف HX و ۰٫۰۰۷ mol NaX تهیه شده ، برابر ۳٫۶۶ می باشد. ثابت یونش اسید HX را به دست آورید.

۲۲. محلولی که از ۰٫۰۶ mol اسید ضعیف HX تهیه شده و به حجم ۲۵۰mL رسیده، دارای pH برابر ۲٫۸۹ است. پس از حل کردن ۰٫۰۳ mol از NaX جامد در این محلول، pH آن چقدر می شود (از تغییر حجم صرف نظر کنید)؟

۲۳. محلول ۰٫۱M هیدرازین (N_2H_4) شامل غلظت نامعلومی از هیدرازین هیدروکلرید ($N_2H_5^+Cl^-$) دارای pH برابر ۷٫۱۵ است. غلظت هیدرازین هیدروکلرید در این محلول چقدر است؟

۲۴. برای تهیه ی بافر آمونیاک-یون آمونیوم با pH برابر ۹٫۵، چه غلظت هایی لازم است؟

۲۵. برای تهیه ی بافر بنزوییک اسید-یون بنزوات با pH برابر ۵، چه غلظت هایی لازم است؟

اسید های چند پروتونی و یون هایی با نقش مشترک اسید و باز

۲۶. الف) غلظت $H^+(aq)$، $HCO_3^-(aq)$، $CO_3^{2-}(aq)$ و $CO_2(aq)$ در محلول سـیر شـده ی کربنیک اسـید (۰٫۰۳۴M در CO_2) چقدر است؟ ب) pH این محلول چقدر است؟

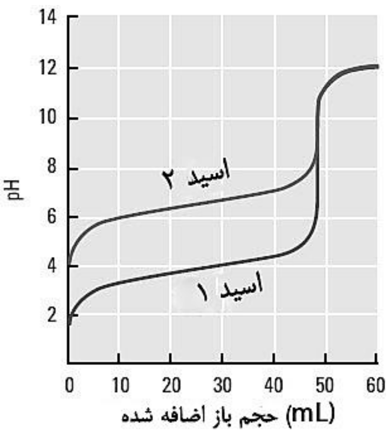
۲۷. محلول ۰٫۱۵M از HCl با H_2S سیر شده است. الف) غلظت S^{2-} چقدر است؟ ب) غلظت $HS^-(aq)$ چقدر است؟

۲۸. غلظت یون پروتون چقدر باید باشد تا پس از سیر شدن محلولی اسیدی با H_2S، غلظت یون سولفید 3×10^{-17} M باشد؟

۲۹. غلظت یون هیدروکسید و pH محلول ۰٫۰۰۲ مولار سدیم سیانید را به دست آورید ($K_{a(HCN)}=6.17\times10^{-10}$).

۳۰. غلظت یون بیر یدین (C_5H_5N) را در کنار پی اچ محلول ۰٫۱۵ مولار پیر یدینیوم برومید (C_5H_5NHBr) به دسـت آور ید ($K_{a(C_5H_5NH)}=5.6\times10^{-6}$).

تیتراسیون



۳۱. منحنی تیتراسیون دو اسید مختلف با یک نوع باز در نمودار مقابل آورده شده است. الف) کدام منحنی مربوط به اسید ضعیف تر است (اسید ۱ یا اسید ۲)؟ دلیل خود را شرح دهید. ب) pH را در نقطه ی هم ارزی هرکدام از نمودار ها مشـخص کنید. ج) چرا pH این دو نمودار با وجود یکسـان بودن باز، متفاوت است؟ د) چرا نقطه ی شروع pH تیتراسیون این دو نمدار متفاوت است؟

۳۲. مقادیر pH منحنی تیتر کردن ۳۰ mL بنزوییک اسـید ۰٫۱M ($HC_7H_5O_2$) با سـدیم هیدروکسید ۰٫۱M را در موارد زیر تعیین کنید: الف) پس از افزودن ۱۰mL از NaOH ب) پس از افزودن ۳۰mL از NaOH و ج) پس از افزودن ۴۰mL از NaOH.

۳۳. می خواهیم ۲۵mL محلول اسید ضعیف HX را با ۰٫۲۵M NaOH تیتر کنیم. pH محلول پس از افزودن ۳٫۴mL محلول NaOH، به ۴٫۵ رسیده است. اگر در این تیتراسیون پس از افزودن ۳۰٫۴mL از باز به نقطه ی هم ارزی برسیم، ثابت یونش اسید ضعیف HX در این نقطه چقدر خواهد بود؟

۳۴. در تیتر کردن ۵۰mL از محلول اسـتیک اسـید، بعد از افزودن ۳۳mL از ۰٫۲M NaOH به نقطه ی هم ارزی می رسـیم. چند میلی لیتر محلول NaOH به ۵۰mL استیک اسید اضافه کنیم تا محلولی با pH برابر ۵٫۰۴ به دست آید؟

۳۵. مقادیر pH منحنی تیترکردن ۲۵mL آمونیاک ۰٫۱M با محلول ۰٫۱ مولار از HCl را در الف) پس از افزودن ۱۰mL محلول HCl ب) پس از افزودن ۲۵mL محلول HCl و ج) پس از افزودن ۳۵mL محلول HCl به دست آورید.

حاصل ضرب انحلال پذیری

۳۶. برای هر یک از ترکیبات زیر، عبارت K_{sp} را بنویسید:

الف) Bi_2S_3	ب) $PbCrO_2$	ج) $Ag_2C_2O_4$	د) $AgIO_3$
هـ) PbI_2	و) $Cr(OH)_3$	ز) $Ba_3(PO_4)_2$	ح) Hg_2Cl_2

۳۷. در یک لیتر محلول NaOH با pH=۱۲٫۳۴، چند مول $Ni(OH)_2$ حل خواهد شد؟

۳۸. در ۱۵۰mL محلول ۰٫۲۵M NaBr چند مول $Pb(Br)_2$ حل خواهد شد؟

۳۹. اگر غلظت یون Pb^{2+} در محلول سیر شده ی $Pb(IO_3)_2$ برابر $4\times10^{-5}M$ باشد، Ksp را برای $Pb(IO_3)_2$ به دست آورید.

۴۰. اگر $5.2\times10^{-6}mol$ از $Ce(OH)_3$ را در یک لیتر از محلول سیرشده اش حل کنیم، Ksp آن چقدر می شود؟

۴۱. محلول سیر شده ای از نقره آرسنات (Ag_3AsO_4) حاوی $8.5\times10^{-6}gr$ از این ماده در هر میلی لیتر است. Ksp نقره آرسنات را به دست آورید (فرض کنید واکنش دیگری رخ نمی دهد).

۴۲. حلالیت $PbCl_2$ در آب، $1.62\times10^{-2}M$ است. Ksp این ماده را به دست آورید (فرض کنید واکنش دیگری رخ نمی دهد).

رسوب کردن

۴۳. غلظت نهایی $Na^+(aq)$، $C_2O_4^{2-}(aq)$، $Ba^{2+}(aq)$ و $Cl^-(aq)$ را در محلولی که از افزودن ۱۰۰mL $Na_2C_2O_4$ ۰٫۲M به ۱۵۰mL $BaCl_2$ ۰٫۲۵M تهیه شده است را تعیین کنید.

۴۴. برای آغاز رسوب کردن SrF_2 از محلول سیر شده ی $SrSO_4$، چه غلظتی از F^- لازم است؟

۴۵. برای جلوگیری از تشکیل رسوب $Fe(OH)_2$ از محلول ۰٫۰۲M نسبت به Fe^+ و ۰٫۰۲M نسبت به آمونیاک، غلظت یون آمونیوم حداقل باید چقدر باشد؟

۴۶. محلولی نسبت به Mg^{2+}، ۰٫۰۹M و نسبت به NH_4^+، ۰٫۳۳M است. دست کم چه غلظتی از NH_3 سبب تشکیل رسوب $Mg(OH)_2$ خواهد شد؟

۴۷. اگر ۲۰mL محلول $Pb(NO_3)_2$ ۰٫۰۱۵M و ۵۰mL محلول ۰٫۰۲M از NaCl باهم مخلوط شوند، آیا رسوبی از $PbCl_2$ تشکیل خواهد شد؟

۴۸. محلولی نسبت به CrO_4^{2-} ۰٫۱M و نسبت به SO_4^{2-}، ۰٫۱۵M است. الف) اگر $Ba(NO_3)_2$ جامد به آرامی به این محلول اضافه شود، کدام یک رسوب می کند؛ $BaCrO_4$ یا $BaSO_4$ (از تغییر حجم صرف نظر کنید)؟ ب) اگر افزودن $Ba(NO_3)_2$ تا زمانی که آنیون دوم نیز مانند نمک باریم شروع به رسوب دادن کند ادامه یابد، در این نقطه غلظت آنیون اول چقدر می شود؟

فصل ۳: ترمودینامیک

پیش از هرچیز باید بدانیم که ترمودینامیک چیســـت؟ تعریف علمی ترمودینامیک عبارت اســـت از مطالعه ی تغییرات انرژی واکنش های شیمیایی و فیزیکی. همانطور که از دبیر ستان به خاطر دارید، واکنش ها را برای برر سی عملی بودن، در دو حالت برر سی می کنیم. اول آن که واکنش ما باید از لحاظ ترمودینامیکی مساعد می بود و بعد این که باید از لحاظ سینتیکی دارای حداقل مکانیزم های سرعت می بود.

ترمودینامیک شیمیایی مجموعه ای از قانون ها است که هریک از آن ها باید در واکنش مورد نظر ما صدق کند؛ چرا که در غیر اینصورت آن واکنش قابل انجام نخواهد بود:

۳-۱ قانون اول ترمودینامیک

این قانون، همان بیان قانون بقای انرژی ا ست. مطابق با قانون بقای انرژی، انرژی نه به وجود می آید و نه از بین می رود؛ تنها از حالتی به حالت دیگر تغییر می کند.

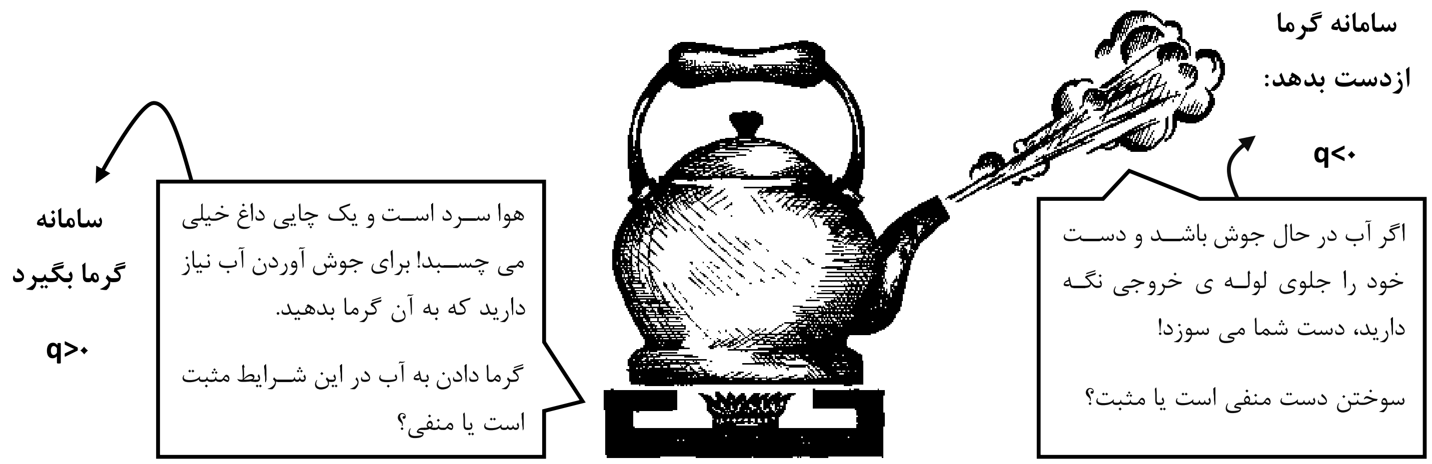
دانشـــمندان قرن هجدهم و اوایل قرن نوزدهم، بر این باور بودند که کل انرژی درون یک جســـم به صورت گرما (q) است. بخشی از این انرژی گرمایی به شکل کار مکانیکی (w) از درون جسم خارج می شود. باقی مانده ی انرژی درون جسم (ΔE) از تفاضل کار مکانیکی مصرف شده از گرمای کل ابتدایی به دست می آید.

$$\Delta E = q - w$$

اما علامت کمیت های q و w در این رابطه چگونه به دســت می آیند؟ این علامت ها مهم هســتند چرا که علامت تغییرات انرژی درونی (این که انرژی درونی کم شده یا زیاد شده) از طریق آن ها به دست می آید. بیایید با یک مثال ساده آن را بیاموزیم:

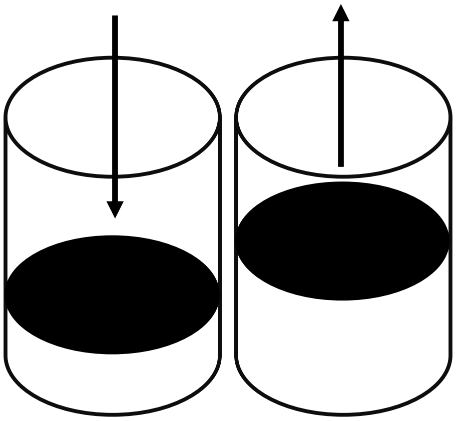
نکته: انرژی درونی (E)، شامل تمام صــورت های انرژی مربوط به یک ســامانه اســت (چه مکانیکی، چه گرمایی و ...). بخش مهمی از انرژی درونی یک ســیســتم از اثر جاذبه و دافعه ی اتم ها، مولکول ها و یون های یک سامانه و همینطور از انرژی جنبشی ذرات آن تأمین می شود.

مقدار واقعی E برای هر ســامانه به ســادگی قابل اندازه گیری نیســت؛ بنــابراین تنهــا می توانیم تغییرات انرژی درونی را اندازه گیری کنیم.



در واقع این شیوه ی انجام فرایند است که مقادیر و علامت های q و w را مشخص می کند. این نکته را نیز به خاطر داشته باشید که q-w یک مقدار ثابت و برابر با ΔE است. خود تغییرات انرژی درونی (ΔE) به شیوه ی انجام فرایند بستگی ندارد (یعنی مهم نیست کار مکانیکی چگونه انجام شده است) و یک تابع حالت می باشد. یعنی تنها به حالت آغازین و پایانی واکنش مربوط است. در برخی از سیستم ها، ΔE برابر با صفر است. این نیز بدان معناست که کار انجام شده با گرمای آزاد یا جذب شده، برابر بوده است.

۲–۳ آنتالپی



در بیشتر واکنش های شیمیایی، منظور از اعمال کار (w)، همان تغییر حجم است. تصور کنید که تمامی واکنش دهنده ها درون یک سیلندر (مانند شکل روبرو) هستند. در سیلندر سمت چپ، یک نیروی خارجی، به درب سیلندر فشار آورده و آن را رو به پایین می آورد. این کار باعث کم شدن حجم می شود و در عین حال این محیط است که بر روی سامانه کار انجام می دهد. در سیلندر سمت راست، تصور کنید که واکنش دهنده ها، واکنش داده و گاز بیشتری تولید کرده اند. این باعث بالا بردن درب ظرف و بیشتر شدن حجم می شود. این جا این سامانه است که با بالا بردن درب سیلندر، بر روی محیط کار انجام داده است. پس می گوییم که در واکنش های شیمیایی، می توان انجام کار را هم ارز با تغییرات حجم دانست. بنابراین کار (w) را به صورت زیر تعریف می کنیم:

$$w = P\Delta V = P(V_B - V_A)$$

در این رابطه، P برابر با فشار وارد شده (چه بر روی سامانه و چه بر روی محیط) است که واحد آن، $N.m^{-2}$ می باشد. واحد تغییرات حجم را نیز برابر با m^3 در نظر می گیریم. پس داریم:

$$w = (\frac{N}{m^2}) \times (m^3) = (N.m)$$

با این وجود، می توان واحد کار را، N.m دانست. حال اگر حجم ظرف ما در کل واکنش ثابت باشد، تغییرات آن نیز ثابت است ($V_B - V_A = 0$). با این وجود، کار نیز برابر صفر خواهد شد و می توان نتیجه گرفت که در واکنش هایی با حجم ثابت، انرژی درونی، از رابطه ی $\Delta E = q_V$ به دست می آید (q_V به معنای گرمای جذب شده/دفع شده به وسیله ی سامانه در حجم ثابت است).

اکثر واکنش های شـیمیایی در حجم ثابت انجام می شـوند. حال اگر واکنشـی در فشـار ثابت انجام شـود، می توان به جای w در رابطه ی انرژی درونی، از $P\Delta V$ استفاده کرد. یعنی:

$$\Delta E = q_p - P\Delta V$$

با یک جابه‌جایی در رابطه ی بالا، می توان q_p را به صورت زیر به دست آورد:

$$q_p = \Delta E + P\Delta V$$

در اینجا q_p همان گرمای جذب شده/دفع شده به وسیله ی سامانه در فشار ثابت است که **برابر با آنتالپی (تغییرات آنتالپی) سامانه** نیز می باشد ($q_p = \Delta H$). آنتالپی هم مانند انرژی درونی، تابع حالت است و به شیوه ی انجام کار بستگی ندارد.

تغییر حجم مایعات و جامدات در طی یک واکنش، معمولاً بسیار کم است اما گاز ها به دلیل آزادی عمل بیشتر در حرکت میان مولکول ها و اتم هایشـان، تغییرات حجم گسـترده تری دارند. به همین خاطر معمولاً از تغییر حجم دو حالت دیگر صـرف نظر می کنند اما برای گاز ها، فرمول های مخصوصی پیش بینی کرده اند. از فیزیک سال دوم دبیرستان بخاطر ندارید که PV از رابطه ی $P\Delta V = nRT$ به دست می آمد که در آن، R ثابت جهانی گاز ها و برابر با ۸٫۳۱۴ $J/K.mol$ است، n برابر با تعداد مول گاز و T دما بر حسب کلوین بود. بنابراین می توان نوشت که:

$$P\Delta V = \underbrace{PV_B}_{n_BRT} - \underbrace{PV_A}_{n_ART} \quad \rightarrow P\Delta V = n_BRT - n_ART = RT(n_B - n_A) \Rightarrow \boxed{P\Delta V = \Delta nRT}$$

حال اگر رابطه ی بالا را در رابطه ی آنتالپی جای گذاری کنیم، خواهیم داشت:

$$\underline{q_p = \Delta H} = \Delta E + \Delta nRT$$

در این رابطه، Δn برابر با تعداد مول های گازی فراورده ها منهای تعداد مول های گازی واکنش دهنده ها است.

مثال ۳-۱: گرمای سـوختن متان در حجم ثابت در دمای ۲۵°C، برابر با ۸۸۵٫۴- $kJ.mol^{-1}$ اندازه گیری شـده اسـت. مقدار آنتالپی این واکنش را به دست آورید.

پا سخ: سـوختن متان، مطابق معادله ی $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ انجام می شـود. در سـمت چپ، ۳ مول ماده ی گازی داریم و در سمت راست، ۱ مول. بنابراین:

$$\Delta n = n_2 - n_1 = 1 - 3 = -2$$

حال می توان با توجه به داده های مسئله، آنتالپی را محاسبه کرد:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\rightarrow \Delta H = (-885.4kJ) + ((-2mol)(8.314\frac{J}{K.mol})(298.2K))$$

$$\rightarrow \Delta H = -885.4kJ - \underbrace{4958J}_{5.0kJ} = -890.4kJ$$

۳-۲-۱ آنتالپی استاندارد تشکیل

گرمای استاندارد تشکیل یا همان آنتالپی استاندارد تشکیل یک ماده، برابر با گرمای مورد نیاز برای به وجود آمدن یک مول از آن ماده از عناصر سازنده اش می باشد که آن را با ΔH_f نمایش می دهند. به عنوان مثال، آنتالپی واکنش $C + O_2 \rightarrow CO_2$ را که در آن کربن دی اکسید از عناصر سازنده اش تشکیل شده است را، آنتالپی استاندارد تشکیل می گویند.

برای عناصر در حالت پایه (مانند $O_2, C_{graphite}$) آنتالپی استاندارد تشکیل صفر در نظر گرفته می شود. همچنین آنتالپی یک واکنش تجزیه یا تشکیل را می توان از طریق آنتالپی استاندارد تشکیل هریک از مواد موجود در واکنش به دست آورد. مجموع آنتالپی تشکیل فراورده ها، منهای مجموع آنتالپی تشکیل واکنش دهنده ها:

$$\Delta H_{(T)} = \sum(n \times \Delta H_f)(pro) - \sum(n \times \Delta H_f)(rea)$$

مثال ۳-۲: اگر آنتالپی تشکیل مواد موجود در واکنش $OF_2(g) + H_2O(g) \rightarrow O_2(g) + 2HF(g)$ به صورت زیر باشد، تغییرات آنتالپی و تغییرات انرژی درونی آن را به دست آورید.

ماده:	$OF_2(g)$	$H_2O(g)$	$HF(g)$
آنتالپی تشکیل ($kJ.mol^{-1}$):	$+23$	-241.8	-268.6

پاسخ: ابتدا با استفاده از آنتالپی تشکیل های داده شده، تغییرات آنتالپی واکنش را به دست می آوریم:

$$\Delta H = [2 \times -268.6] - [(-241.8) + (+23)] = -318.4kJ$$

از طرف دیگر، مطابق با واکنش، ۲ مول گازی سمت چپ، به ۳ مول گازی سمت راست تبدیل شده است. پس می توان گفت که $\Delta n = +1$. حال با داشتن Δn و ΔH می توان نوشت:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT \Rightarrow \underline{\Delta E = \Delta H - \Delta nRT}$$

$$\rightarrow \Delta E = (-318.4kJ) - [(1mol)(8.314\frac{J}{K.mol})(298.2K)]$$

$$\rightarrow \Delta E = -318.4kJ - \underset{2.5kJ}{2479J} = -320.9kJ$$

تمرین ۳-۱: اگر برای واکنش $B_2H_6(g) + 3O_2(g) \rightarrow B_2O_3(s) + 3H_2O(l)$، $\Delta E = -2143.2kJ$ باشد:

الف) آنتالپی استاندارد واکنش را به دست آورید.

ب) با توجه به داده های جدول زیر، آنتالپی استاندارد تشکیل $B_2H_6(g)$ را به دست آورید.

ماده:	B_2O_3	$H_2O(g)$
آنتالپی تشکیل ($kJ.mol^{-1}$):	-1264.0	-241.8

۳-۳ آنتروپی مطلق

آنتالپی استاندارد تشکیل که پیش تر به آن اشاره شد و نحوه ی محاسبه ی آن را آموختیم، *در واقع نشان دهنده ی تفاوت میزان آنتالپی خود ماده در حالت استاندارد (در فراورده ها قرار دارد) و آنتالپی عناصر سازنده ی ماده در حالت استاندارد (در واکنش دهنده ها قرار دارند) است*. مواد، مقادیر مختلفی برای آنتالپی دارند اما ما دقیقاً آن مقادیر را نمی دانیم. بنابراین آنتالپی استاندارد عناصر در حالت پایه را صفر در نظر گرفته ایم تا بتوانیم سایرین را نسبت به آن ها محاسبه کنیم.

آنتروپی به معنای بی نظمی مواد در حرکت و در جنبش است. در مورد آنتروپی آنچه اتفاق می افتد نسبت به آنتالپی کمی ساده تر است چراکه تعریف موقعیتی که در آن حداقل آنتروپی مواد (مولکول ها، عناصر یا اتمها) صفر یا نزدیک به صفر باشد ممکن است. برای محاسبه ی آنتروپی مطلق یک ماده، کافی است میزان تغییرات آنتروپی آن ماده در حالت اولیه را به آنتروپی ماده در دمای مورد نظر خود بسنجیم (فرمول زیر):

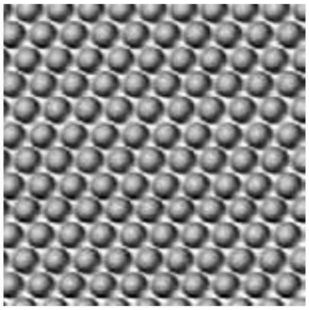
> **نکته:** در دمای صفر کلوین (صفر مطلق)، هیچ حرکتی وجود ندارد و هر ماده ای که در دنیا وجود دارد، به حالت کریستالی (چینش منظم و هندسی ذرات) وجود دارد. در این دما، ذرات دقیقاً در مکان مورد نظر خود قرار دارند و هیچ جنبشی وجود ندارد. هیچ جای خالی در فضای اتم و عنصر وجود ندارد.

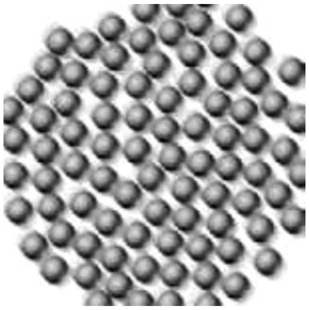
$$\Delta S = S_{Final} - S_{Initial}$$

آنتروپی تابعی از دما است. می دانیم که هرچه جنبش و حرکت ذرات بیشتر باشد، آنتروپی نیز بیشتر است. معمولاً چون آنتروپی در دمای صفر کلوین (صفر مطلق) وجود ندارد (آنقدر سرد است که هیچ حرکتی در میان ذرات رخ نمی دهد)، $S_{initial}$ در فرمول بالا را همان آنتروپی اولیه (پایه) دانسته و آن را ۰- در نظر میگیریم. برای محاسبه ی تغییرات آنتروپی، تا جایی که می توانند، $S_{initial}$ را نزدیک به صفر مطلق در نظر می گیرند تا ΔS برابر S_{Final} شود.

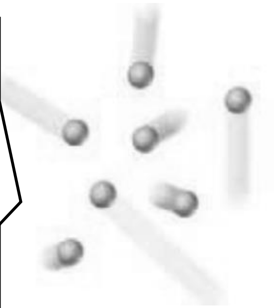
دانشمندان برای به دست آوردن یک مقدار استاندارد برای آنتروپی مواد، دمای ۲۵°C را دمای استاندارد در نظر گرفتند و تغییرات آنتروپی را از صفر کلوین تا این دما ($298.15^{o}K$) سنجیدند. اعدادی که به دست آمدند، به عنوان **آنتروپی استاندارد مولی** شناخته شدند که برخی از این مقادیر را می توانید در جدول ۳-۱ ببینید. این مقادیر، همانطور که از نام آن پیداست، مربوط به یک مول از ماده در فشار ۱ اتمسفر و دمای مذکور به دست آمده اند. این مقادیر را به دلیل اینکه مقدار مطلقی از آنتروپی یک ماده را در حالت پایه نشان می دهند، **آنتروپی مطلق** می نامند و با S^{o} نشان می دهند.

مواد در حالت جامد، به شدت به یکدیگر نزدیک اند و تحت نیروهای جاذبه ی قوی تری قرار دارند. بنابراین آنتروپی بسیار پایین تری دارند.





مایعات نسبت به گاز های آزادی عمل کمتری دارند. به دلیل جاذبه های بین مولکولی، ذرات و مولکول ها به یکدیگر نزدیک ترند. مایعات هم مانند گاز ها جهت حرکت خاصی ندارند اما برخلاف آن ها، هر ذره نمی تواند آزادانه حرکت کند.



مواد در حالت گازی محدودیتی برای حرکت ندارند. بنابراین می توانند به جهات مختلف حرکت کرده و تا آن جایی که می توانند از نقطه ی شروع دور شوند.

۳-۳-۱ پیش بینی تغییرات آنتروپی

می توانیم با توجه به توضیحاتی که در بخش ۳-۳ خواندیم، پیش بینی کنیم که آنتروپی در یک واکنش به هنگام تبدیل شدن واکنش دهنده ها به فراورده ها، افزایش یا کاهش می یابد. برای هر دو واکنش زیر:

$$\#1: H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$$
$$\#2: H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$$

می توانیم پیش بینی کنیم که آنتروپی در حال افزایش است. اینگونه استدلال می کنیم که مولکول های آب در حالت جامد، به یکدیگر نزدیکند و نیروهای بین مولکولی بالایی دارند. وقتی به مایع تبدیل می شوند (واکنش #۱) نیروهای میان آن ها کاهش می یابد و ذرات حرکت آزادانه تری خواهند داشت. بنابراین آنتروپی (بی نظمی) افزایش یافته است. در واکنش دوم (#۲) آب مایع به گاز تبدیل می شود. همان طور که می دانیم ذرات مولکول های یک ماده در حالت مایع، به یکدیگر متصل هستند اما وقتی به گاز تبدیل می شوند، حرکت آزادانه تر و بیشتری دارند و همچنین اتصال میان آن ها تا حد زیادی از بین می رود.

جدول ۳-۱ : مقادیر آنتروپی مطلق برخی از مواد در $298{,}15^oK$

ماده یا عنصر	آنتروپی (S^o)	ماده یا عناصر	آنتروپی (S^o)
$O_2(g)$	205.138	C(graphite)	5.740
$NH_3(g)$	192.45	C(g)	158.096
HCl(g)	186.908	$CH_4(g)$	186.264
$H_2O(g)$	188.825	$CH_3CH_3(g)$	229.60
$H_2O(\ell)$	69.91	$CH_3CH_2CH_3(g)$	269.9
Ca(s)	41.42	$CH_3OH(\ell)$	126.8
NaF(s)	51.5	CO(g)	197.674
MgO(s)	26.94	$CO_2(g)$	213.74
NaCl(s)	72.13	$F_2(g)$	202.78
KOH(s)	78.9	$Cl_2(g)$	223.066
$MgCO_3(s)$	65.7	$Br_2(\ell)$	152.231
$NH_4NO_3(s)$	151.08	$I_2(s)$	116.135
NaCl(aq)	115.5	Ar(g)	154.7
$NH_4NO_3(aq)$	259.8	$H_2(g)$	130.684
KOH(aq)	91.6	$N_2(g)$	191.61

اما تغییرات ممکن است همیشه تغییر فیزیکی (مانند تبدیل مایع به گاز) نباشد. به عنوان مثال واکنش فروپاشی آهن (III) اکسید را در نظر بگیرید. در این واکنش این ماده به عناصر سازنده اش تبدیل می شود:

$$2Fe_2O_3(s) \rightarrow 4Fe(s) + 3O_2(g)$$

در اینجا هم می توانیم پیش بینی کنیم که آنتروپی افزایش یافته است. چراکه در سمت واکنش دهنده ها فقط جامد داریم اما در سمت فراورده ها، سه مول گاز هم اضافه شده است. بنابراین می توان گفت که آنتروپی واکنش افزایش یافته است. این پیش بینی را آزمایشات و اندازه گیری ها هم تایید می کنند چراکه عدد ΔS برای این واکنش، $J.K^{-1}.mol^{-1}$ ۵۵۱٫۷ است.

اما همیشه هم آنتروپی در حال افزایش نیست. به عنوان مثال در واکنش تشکیل کربن دی اکسید ($2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$) می بینیم که در قسمت واکنش دهنده ها ۳ مول گازی داریم اما در فراورده ها ۲ مول. این یعنی در طی واکنش از میزان گاز درون ظرف، کاسته شده است. این کاهش به معنای کاهش بی نظمی (آنتروپی) نیز هست چراکه گاز بیشتر=جنب و جوش بیشتر=آنتروپی بیشتر.

مثال دیگری از کاهش آنتروپی، واکنش $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$ است. در اینجا یون هایی که واکنش دهنده هستند، در محلول آبی می توانند آزادانه حرکت کنند. اما وقتی با یکدیگر واکنش داده و $AgCl(s)$ تولید کنند، مجبور می شوند تا در ساختار کریستالی این ماده به صورت منظم قرار بگیرند. پس پیش بینی می کنیم که آنتروپی این واکنش کاهش یافته است.

۳-۳-۲ محاسبه ی تغییرات آنتروپی

برای محا سبه ی میزان تغییرات آنتالپی ا ستاندارد (ΔS^o) به طور م شابه با محا سبه ی آنتالپی، باید جمع آنتالپی های استاندارد مولی واکنش دهنده ها را از فراورده ها کم کنیم:

$$\Delta S^o{}_{(T)} = \sum(n\times S^o)(pro) - \sum(n\times S^o)(rea)$$

توجه داشته باشید که به دست آوردن آنتالپی از این طریق، تنها عدد تغییر آنتالپی برای یک واکنش شیمیایی را در اختیار ما می گذارد. از تغییر انرژی مواد و ذرات درون واکنش خبر می دهد و به هیچ وجه اشاره ای به تغییرات محیط پیرامون سیستم ندارد و نشان دهنده ی آنتالپی عناصرها نیست.

نکته: پیش بینی کاهش آنتروپی یونهای محلول در آب همیشه در ست نیست. مخ صو صاً زمانی که این یون ها بیشتر از یک بار منفی یا مثبت دا شته با شند (مانند Mg^{2+} یا SO_4^{2-}. هرچه بار یک یون بیشتر باشد، دوقطبی های موجود در مولکول های آب، خود را بیشتر به سمت یون ها می کشند و در فاصله‌ی بسیار نزدیک تری به یون قرار می گیرند. گاهی این فاصله کمتر از فاصله ی میان ذرات در جامد می شود. به همین دلیل به سادگی نمی توان تغییرات آنتروپی این دسته از یون ها را پیش بینی کرد.

مثال ۳-۳: واکنش $CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$ به عنوان مؤثر ترین و پربازده ترین راه در صنعت برای تولید متانول مایع برای استفاده به عنوان سوخت شناخته می شود. تغییرات آنتروپی این واکنش را با استفاده از داده های جدول ۳-۱ به دست آورید.

پا سخ: پیش از هرچیز می توانیم پیش بینی کنیم که آنتروپی سامانه به خاطر تبدیل دو مول گاز به یک مول مایع، باید کاهش یابد. پس عدد به دست آمده ی ما باید منفی باشد. برای به دست آوردن ΔS^o داریم:

$$\Delta S^o = \left(\left(1mol\times S^o{}_{CH_3OH}\right)\right) - \left(\left(1mol\times S^o{}_{CO}\right) + \left(2mol\times S^o{}_{H_2}\right)\right)$$

$$\rightarrow \Delta S^o = (1\times 126.8) - ((1\times 197.7) + (2\times 130.7))[J.K^{-1}.mol^{-1}]$$

$$\Rightarrow -332.3 J.K^{-1}$$

تمرین ۳-۲: میزان تغییرات آنتالپی هریک از واکنش های زیر را به دست آورید:

الف) $2CO_2(g) \rightarrow 2CO(g) + O_2(g)$

ب) $NaCl(s) \rightarrow NaCl(aq)$

پ) $MgCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} MgO(s) + CO_2(g)$

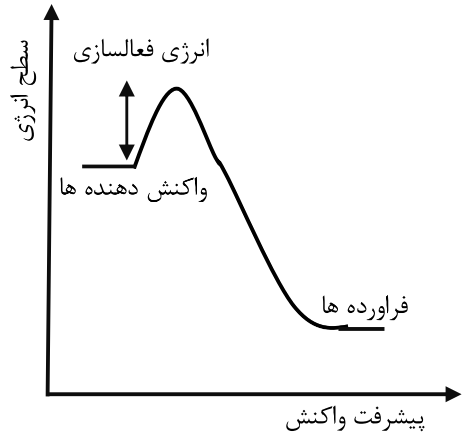
۳-۴ قانون دوم ترمودینامیک

قانون اول ترمودینامیک، همان قانون بقای انرژی و ماده است که مطابق آن می گوییم: انرژی و ماده نه به وجود می آیند و نه از بین می روند. تنها از حالتی به حالت دیگر تغییر می کنند. قانون دوم برای ما این گونه پیش بینی می کند که آیا تغییر در حالت انرژی و ماده خودبه‌خود انجام می شود یا خیر.

اما خودبه‌خود بودن یک واکنش به چه معنا ست؟ واکنش های شیمیایی معمولاً به یک انرژی خارجی برای آغاز نیاز دارند. این انرژی ممکن است با یک ضربه ی دست ما و یا با حرارت دادن تأمین شود. اگر یک واکنش خودبه‌خود باشد، یعنی با حداقل میزان انرژی خارجی وارده

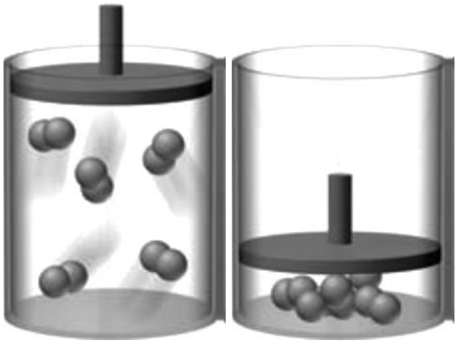
نیز می تواند فرایند تغییر مواد را آغاز کند اما اگر یک واکنش غیرخودبه‌خود باشد، با صرف بیشترین مقادیر انرژی نیز به سختی آغاز خواهد شد. از دید ترمودنامیکی، یک واکنش زمانی خودبه‌خود است که ۱- گرماده باشد ($\Delta H < 0$) و ۲- تغییرات بی نظمی (آنتروپی) در آن افزایش یابد ($\Delta S > 0$).

۳-۴-۱ آنتالپی منفی و خودبه‌خود بودن



گفتیم که یکی از شروط خودبه‌خودی بودن یک واکنش، این است که گرماده باشد؛ یعنی تغییرات آنتالپی در آن منفی باشد. اما این مسئله چگونه به خودبه‌خود بودن یک فرایند کمک می کند؟ به نمودار پیشرفت واکنش مقابل دقت کنید. این نمودار، مربوط به یک واکنش گرماده است که مثل همه ی واکنش های گرماده، سطح انرژی فراورده ها پایین تر از سطح انرژی واکنش دهنده ها است. همین امر باعث کمتر شدن انرژی فعالسازی می شود. پس با توجه به آن چه در بالا گفته شد (انرژی فعالسازی کمتر ← خودبه‌خود بودن بیشتر)، می توان نتیجه گرفت که هرچه آنتالپی استاندارد یک واکنش منفی تر باشد، انرژی فعالسازی کمتری لازم دارد و بیشتر می تواند خودبه‌خود باشد.

۳-۴-۲ آنتروپی (بی نظمی) مثبت و خودبه‌خود بودن



آنتروپی یا همان بی نظمی، به معنای میزان آزادی حرکت مولکول ها (غالباً مولکول های گازی) در ظرف واکنش است. در واقع قانون دوم ترمودینامیک، به این مطلب اشاره دارد که هرچه ظرف واکنش بزرگتر باشد، امکان وقوع آن (مخصوصاً واکنش های گازی) بالا تر است و این را به صورت غیرمستقیم از طریق آنتروپی بیان می کند.

این مفهوم را با استفاده از دو سیلندر نیز می توان نشان داد. همان طور که می بینید، در سیلندر سمت چپ که فضای بیشتری دارد، مولکول ها آزادی حرکت بیشتری دارند اما در سیلندر سمت راست که حجم کمتری دارد، مولکول ها نیز آزادی عمل کمتری دارند.

اما چرا حجم بیشتر احتمال وقوع واکنش را بیشتر می کند؟ علت آن است که یکی از دلایل اصلی تشکیل مواد جدید (فراورده ها)، برخورد میان ذرات واکنش دهنده است. اگر فضای بیشتری وجود داشته باشد، مولکول ها در جهات مختلفی قادر به حرکت خواهند بود و به همین دلیل امکان برخورد مؤثر میان آن ها بالا تر می رود. پس با این شرایط، میزان فراورده ی بیشتری نیز خواهیم داشت.

۳–۵ انرژی آزاد گیبس (معیاری برای خودبه‌خودی بودن)

از آن جایی که در نظر گرفتن دو عامل آنتالپی و آنتروپی برای سنجش میزان خودبه‌خودی بودن یک واکنش به صورت جداگانه کار بسیار دشواری بود، ویلارد گیبس (دانشمند آمریکایی) در سال ۱۸۷۳ راهکاری برای این مشکل ارائه داد. گرچه فرمول او پنج سال بعد توسط هرمان فون هلمهولتز (فیزیکدان آلمانی) تکمیل شد، اما آن را به رابطه ی گیبس می شناسند:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

در این رابطه، ΔG، انرژی (آزاد) گیبس نام دارد که بیانگر خودبه‌خودی بودن واکنش است. گفتیم که آنتروپی مثبت و آنتالپی منفی عوامل مساعد خودبه‌خود بودن هستند. اگر علامت های این دو کمیت را در رابطه ی بالا قرار دهیم، ΔG کوچکتر از صفر می شود. پس می توان نتیجه گرفت که واکنش های خودبه‌خودی، $\Delta G < 0$ و واکنش های غیرخودبه‌خودی $\Delta G > 0$ صفر دارند.

همانطور که برای آنتالپی، کمیتی مانند آنتالپی استاندارد تشکیل را تعریف کردیم، در اینجا نیز می توان به صورت مشابه، **انرژی آزاد استاندارد تشکیل** را تعریف کرد. بر این اساس، انرژی آزاد استاندارد تشکیل یک ماده (ΔG_f^o)، برابر است با تغییر انرژی آزاد استاندارد برای تولید یک مول از آن ماده، از عناصر/مواد سازنده اش. به همین منوال، انرژی آزاد تشکیل هر عنصر در حالت پایه صفر است. برای به دست آوردن این مقدار به صورت ساده، می توان انرژی آزاد استاندارد تشکیل واکنش دهنده های یک واکنش را از فراورده ها کم کرد:

$$\Delta G^o_{(T)} = \sum(n \times \Delta G_f^o)(pro) - \sum(n \times \Delta G_f^o)(rea)$$

شرایط استاندارد در ترمودینامیک: آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس هر سه از کمیتهای ترمودینامیکی هستند که برای بررسی تغییرات آن ها، باید شرایط استاندارد مواد درون واکنش را در نظر گرفت. این شرایط عبارت اند از:

۱- تمامی مایعات و گاز ها کاملاً خالص باشند.

۲- غلظت همه مایعات برابر با یک مولار باشد.

۳- همه ی گاز ها در فشار یک اتمسفر قرار داشته باشند.

اگر هر سه شرط بالا برقرار باشند، برای تغییرات کمیت های ترمودینامیکی می توان حالت استاندارد قائل شد و در این صورت، (o) به صورت بالانویس این کمیت ها در فرمول ها قرار می گیرد. مانند:

$$\Delta G \rightarrow \Delta G^o$$

مثال ۳-۳: با استفاده از مقادیر ΔG_f^o جدول زیر، مقدار ΔG^o را برای واکنش زیر بیابید:

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$$

ماده:	$NO(g)$	$NO_2(g)$
انرژی آزاد استاندارد($kJ.mol^{-1}$):	+86.69	+51.84

پاسخ:

$$\Delta G^o = 2\Delta G_f^o(NO_2) - 2\Delta G_f^o(NO)$$
$$\rightarrow \Delta G^o = 2(+51.84) - 2(+86.69) = -69.70 kJ.mol^{-1}$$

> **اصل لوشاتلیه:** مطابق با این قانون، هرگاه به یک تعادل شیمیایی، تغییراتی مانند تغییر در دما، فشار، غلظت و ... وارد کنیم، تعادل می تواند به سمت هریک از واکنش های رفت یا برگشت پیش روی بیشتری داشته باشد تا با تغییر اعمالی ما مقابله کند.

۳-۵-۱ انرژی آزاد گیبس و ثابت تعادل

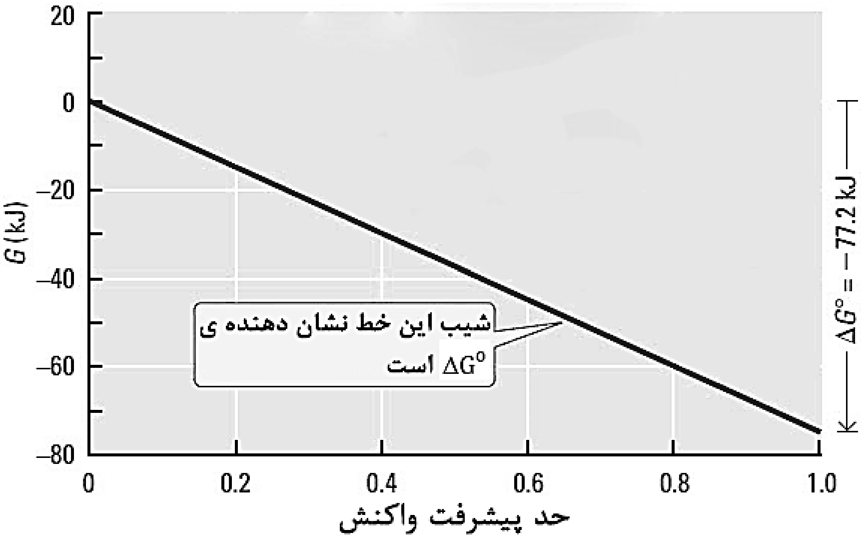
تفاوت میان انرژی آزاد استاندارد گیبس فراورده ها و واکنش دهنده ها به ما کمک می کند تا بفهمیم یک واکنش خودبه‌خود است یا خیر (آنچه که تحت عنوان انرژی آزاد استاندارد تشکیل حساب می کردیم). در این محاسبه، ما مقادیر ثابت و مشخصی را برای ΔG_f^o در نظر می گرفتیم و در واقع عدد به دست آمده ی ما تابع حالت بود (یعنی به حالت آغازین و پایانی مواد بستگی داشته است). اما اگر بخواهیم ببینیم که یک واکنش تعادلی پس از اعمال تغییرات در چه وضعیتی قرار دارد (تغییراتی که در اصل لوشاتلیه مطرح میشوند) باید انرژی آزاد گیبس در حین واکنش را نیز مد نظر قرار دهیم.

واکنش سدیم هیدروکسید با گاز کربن دی اکسید را در نظر بگیرید. از این واکنش برای تصفیه ی هوای کلان شهر ها استفاده می کنند (هوا را از روی سدیم هیدروکسید جامد عبور می دهند تا CO_2 با $NaOH$ واکنش دهد):

$$NaOH(s)+CO_2(g)\rightarrow NaHCO_3(s) \quad \Delta G^o=-77.2kJ$$

فرض کنیم واکنش بالا در فشار ۱ اتمسفر و دمای ۲۵ درجه ی سانتی گراد (شرایط استاندارد ترمودینامیکی) انجام شود. در پایان این واکنش، یک مول از هرکدام از واکنش دهنده ها ترکیب شده اند تا یک مول از فراورده تولید شود. اگر تا نیمه ی زمان واکنش پیش بیاییم، نیمی از واکنش دهنده ها مصرف شده اند (یعنی ۰,۵ مول $CO_2(g)$ و ۰,۵ مول $NaOH(s)$). در این صورت همانطور که مشخص است، ۰,۵ مول هم فراورده تولید خواهد شد:

$$(0.5)NaOH(s)+(0.5)CO_2(g)\rightarrow (0.5)NaHCO_3(s) \quad \Delta G^o=(0.5)\times -77.2kJ=-38.6kJ$$



در این نقطه، می گوییم حد پیشرفت واکنش نصف (۰,۵) بوده است. **حد پیشرفت واکنش** از دید ترمودینامیکی که با x هم نشان داده می شود، *بیانگر میزان پیشرفت واکنش تا رسیدن به انتهای راه است.*

برای واکنش کلی $aA+bB\rightarrow cC+dD$: اگر z مول از واکنش دهنده ی A مصرف شود، حد پیشرفت واکنش برابر z/a است. اگر y مول از واکنش دهنده ی B مصرف شود، حد پیشرفت واکنش برابر y/b است. اگر w مول از فراورده ی C تولید شده باشد، حد پیشرفت واکنش برابر w/c است. اگر V مول از فراورده ی D تولید شده باشد، حد پیشرفت واکنش برابر v/d است.

به نمودار بالا که نشان دهنده ی نسبت میان حد پیشرفت واکنش با تغییرات انرژی آزاد گیبس است توجه کنید. گفتیم که انرژی آزاد گیبس بیان گر میزان خودبه‌خودی بودن واکنش است. یعنی تمایل واکنش دهنده ها برای تبدیل به فراورده ها. می بینیم که هرچه واکنش بیشتر پیشرفت می کند (از واکنش دهنده ها کاسته می شود)، انرژی آزاد نیز رو به کاهش است چراکه دیگر تا انتهای واکنش، واکنش دهنده ای برای تبدیل شدن به فراورده وجود ندارد.

در همین حال می بینیم که شیب نمودار (که نشان دهنده ی تغییرات انرژی آزاد گیبس نیز هست) بین هر دو نقطه ثابت است. چراکه به همان نسبتی که مواد واکنش دهنده به فراورده تبدیل شده و واکنش پیشرفت می کند، انرژی آزاد گیبس نیز به دلیل وابستگی غیرمستقیم به غلظت ها، کاهش می یابد. بنابراین شیب نمودار ثابت مانده است.

در برخی از موارد وقتی حد پیشرفت واکنش تا اندازه ی تولید فراورده ی کافی برای واکنش برگشت، پیش می رود، در این حالت واکنش برگشت نیز به طور همزمان و در صورت مساعد بودن سایر شرایط، رخ می دهد و در یک زمان معین، به تعادل می رسند. پیش از این با ارتباط میان حد پیشرفت واکنش و انرژی آزاد گیبس آشنا شدیم. حالا باید بگوییم تعادل های شیمیایی (که به نوعی یک تعریف از حد پیشرفت محسوب می شوند) نیز با انرژی آزاد گیبس رابطه دارد. این رابطه در قالب فرمول زیر قابل محاسبه است:

$$\Delta G^o = -RT\ln K^o$$

برای راحتی کار در محاسبات، می توان $\ln$ فرمول و R و T را با استفاده از رابطه ی زیر از بین برد:

$$\Delta G^o = -\overset{\ln\to\log}{2.303}\ \underset{8.3014}{R}\ \overset{25^oC=298.15K}{T}\ \log K^o \Rightarrow \boxed{\Delta G^o = -(5.709kJ.mol^{-1})\log K^o}$$

مثال ۳-۴: اگر $\Delta G^o_{f(SO_3)} = -370.4kJ.mol^{-1}$ و $\Delta G^o_{f(SO_2)} = -300.4kJ.mol^{-1}$ باشند، ثابت تعادل واکنش تعادلی $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ به دست آورید.

پاسخ: ابتدا باید با استفاده از مقادیر انرژی آزاد تشکیل مواد، ΔG^o را به دست آوریم

$$\Delta G^o_{(T)} = \sum(n\times\Delta G^o_f)(pro) - \sum(n\times\Delta G^o_f)(rea)$$
$$\to \Delta G^o = (2\times -370.4) - (2\times -300.4) = -140kJ$$

حالا ΔG^o به دست آمده را در رابطه ی $\Delta G^o = -(5.709kJ.mol^{-1})\log K^o$ جایگذاری می کنیم تا ثابت تعادل به دست آید:

$$\Delta G^o = -(5.709kJ.mol^{-1})\log K^o \to -140 = -5.709\log K^o$$
$$\to \log K^o = \frac{-140\ \cancel{kJ.mol^{-1}}}{-5.709\ \cancel{kJ.mol^{-1}}} = 24.52 \Rightarrow K^o = 10^{24.52} = 3.3\times10^{24}$$

تمرین ۳-۳: اگر آنتالپی استاندارد واکنش $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ برابر $180500J$ و آنتروپی استاندارد آن برابر $24.772J.K^{-1}$ باشد، ثابت تعادل آن را به دست آورید.

۳-۵-۲ ثابت های تعادل و دما

پیش از این و در دبیرستان آموخته بودیم که عدد ثابت تعادل تنها با تغییرات دما عوض می شود. حالا می خواهیم این مفهوم را به صورت کمی محاسبه کنیم. یک واکنش ممکن است در دماهای مختلفی انجام شود یا در بازه ی دمایی خاصی قابل انجام باشد. بنابراین یک تعادل در هر دمایی که حاضر باشد، ثابت تعادل متفاوتی دارد. تصور کنید تعادلی فرضی در دو دمای متفاوت T_1 و T_2 در حال وقوع است. در این صورت دو رابطه ی مختلف از ارتباط میان انرژی آزاد گیبس و ثابت تعادل می توان نوشت:

$$\Delta G^o_1 = -RT_1\ln K_1 \quad \cdots\cdots \quad \Delta G^o_2 = -RT_2\ln K_2$$

اگر در دو عبارت پیشین، به جای ΔG_1^o و ΔG_2^o، معادل $(\Delta H - T\Delta S)$ قرار دهیم داریم:

$$\Delta H - T_1\Delta S = -RT_1 \ln K_1 \quad ، \Delta H - T_2\Delta S = -RT_2 \ln K_2$$

در هرکدام از دو معادله ی بالا، ΔH را به طرف دیگر می بریم و سپس طرفین را تقسیم بر T می کنیم:

$$-T_1\Delta S^o = -RT_1 \ln K_1 - \Delta H \quad ، -T_2\Delta S^o = -RT_2 \ln K_2 - \Delta H$$

$$\xrightarrow{\times -} T_1\Delta S^o = RT_1 \ln K_1 + \Delta H \quad ، T_2\Delta S^o = RT_2 \ln K_2 + \Delta H$$

$$\xrightarrow{\div T} \Delta S^o = R\ln K_1 + \frac{\Delta H}{T_1} \quad ، \Delta S^o = R\ln K_2 + \frac{\Delta H}{T_2}$$

ΔS^o در هر دو معادله ی بالا مشترک است. پس می توان آن ها را با یکدیگر مساوی قرار داد:

$$R\ln K_1 + \frac{\Delta H^o}{T_1} = R\ln K_2 + \frac{\Delta H^o}{T_2}$$

$$\rightarrow R\ln K_2 - R\ln K_1 = \frac{\Delta H^o}{T_1} - \frac{\Delta H^o}{T_2}$$

$$\rightarrow R\ln(\frac{K_2}{K_1}) = \Delta H^o(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}) \xrightarrow{\ln \to \log} 2.303R\log(\frac{K_2}{K_1}) = \Delta H^o(\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2})$$

$$\xrightarrow{\div 2.303R} \log(\frac{K_2}{K_1}) = \frac{\Delta H^o}{2.303R}(\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2})$$

معادله ای که در خط آخر به دست آمد یک معادله ی تقریبی است و همان طور که می بینید، ثابت تعادل در رابطه ی مستقیم با دما قرار دارد. تنها زمانی می توانیم جواب دقیق از این معادله به دست آوریم که فاصله دمایی ما (T_1 تا T_2) کوچک باشد.

مثال ۳-۵: برای واکنش $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$، K در دمای ۷۰۰°C برابر ۰٫۶۳ و در ۱۰۰۰°C برابر ۱٫۶۶ است. تغییرات آنتالپی را در این فاصله ی دمایی به دست آورید.

پاسخ: با استفاده از آخرین رابطه ای که آموخته ایم می توان ΔH^o را به دست آورد؛ اما پیش از آن به خاطر داشته باشید که باید دماهای درون رابطه را به کلوین قرار دهیم (K=°C+۲۷۳):

$$\log(\frac{K_2}{K_1}) = \frac{\Delta H^o}{2.303R}(\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2}) \rightarrow \log(\frac{1.66}{0.63}) = \frac{\Delta H^o}{2.303\times 8.314}(\frac{1273-973}{973\times 1273})$$

$$\rightarrow 0.421 = \frac{\Delta H^o}{19.5}(\frac{300}{1.239\times 10^6}) \Rightarrow \Delta H^o = 3.33\times 10^4 J.mol^{-1}$$

تمرین ۳-۴: در مثال بالا، ثابت تعادل را برای دمای ۸۰۰°C بیابید.

مفاهیم کلیدی:

برخی از مفاهیم مهم این فصل، در زیر آورده شده است. این بخش مستقیماً از کتاب شیمی عمومی مورتیمر قرار داده شده است.

آنتالپی در اکثر واکنش هایی که در فشار ثابت انجام می شوند، آنتالپی همان گرمای منتقل شده میان سامانه و محیط است.

آنتروپی اندازه ی بی نظمی حرکت ذرات یک سامانه است. همچنین یکی از معیار های خودبه‌خودی بودن واکنش نیز به حساب می آید.

قانون اول ترمودینامیک انرژی نه به وجود می آید و نه از بین می رود. بلکه از حالتی به حالت دیگر تبدیل می شود.

انرژی آزاد گیبس یک تابع ترمودینامیکی است که با به حساب آوردن آنتالپی و آنتروپی، میزان خودبه‌خود بودن یک واکنش را اندازه گیری می کند.

انرژی درونی به مجموع تمام انرژی های درون یک سامانه، انرژی درونی گفته می شود.

قانون دوم ترمودینامیک مطابق با این قانون می توان اینگونه گفت که هر تغییر خودبه‌خودی با افزایش آنتروپی همراه است.

تغییر خودبه‌خودی تغییری که بدون نیاز به افزودن گرما به سیستم یا انجام کار بر روی آن (بدون نیاز به انرژی فعالسازی) به طور طبیعی انجام می گیرد.

*واکنش **ترمیت** به واکنش میان آلومینیوم و آهن (III) اکسید گفته می شود. این واکنش ثابت تعادل بالایی دارد و به شدت فراورده تولید می کند. بنابراین مقادیر زیادی هم از انرژی آزاد گیبس را آزاد می کند.*

انرژی آزاد استاندارد تشکیل تغییر انرژی برای فرایندی که در آن ۱ مول از یک ترکیب در حالت استاندارد آن از عناصر تشکیل دهنده‌ی آن ترکیب در حالت استانداردشان ساخته می شود.

تابع حالت تابعی که به حالت یک سیستم (به وسیله ی ویژگی هایی مانند دما، فشار و ترکیب اجزا تعریف می شود) بستگی دارد نه به چگونگی رسیدن سامانه به آن حالت.

قانون سوم ترمودینامیک در صفر کلوین، آنتروپی یک جسم بلورین کاملاً صفر است.

مسائل فصل سوم:

قانون اول ترمودینامیک و آنتالپی

۱. قانون اول ترمودینامیک را بیان کرده و تفاوت میان انرژی درونی و آنتالپی را مشخص کنید.

۲. از سوختن ۱ گرم اتیل الکل ($C_2H_5OH(l)$) در یک گرما سنج با حجم ثابت و در دمای ۲۵°C، ۲۹٫۶۲kJ گرما آزاد می شود. با استفاده از جرم مولی این ماده، ضمن نوشتن معادله ی آن، ΔE^o و ΔH^o سوختن ۱ مول اتیل الکل را مشخص کنید.

۳. اگر ΔH^o سوختن اکتان برابر ۵۴۰۷۰٫۷۱- کیلوژول بر مول باشد، ΔE^o این واکنش را به دست آورید.

۴. در واکنش $3NO_2(g)+H_2O(l)\rightarrow 2HNO_3(l)+NO(g)$ اگر ΔH^o برابر ۷۱٫۵۳kJ- باشد، تغییرات انرژی درونی استاندارد آن را به دست آورید.

۵. در واکنش $NH_4NO_3(s)\rightarrow N_2O(g)+2H_2O(l)$، $\Delta E^o=-127.49kJ$ است. با استفاده از مقادیر جدول زیر، آنتالپی استاندارد تشکیل دی نیتروژن مونواکسید را محاسبه کنید.

ماده:	$H_2O(g)$	$NH_4NO_3(s)$
آنتالپی تشکیل ($kJ.mol^{-1}$):	-285.9	-365.1

قانون دوم، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس

۶. چگونه می توان از آنتروپی و انرژی آزاد گیبس، به عنوان معیاری برای خودبه‌خود بودن واکنش ها استفاده کرد؟

۷. با استفاده از داده های جدول زیر، انرژی آزاد استاندارد واکنش های زیر را محاسبه کنید. به نظر شما کدام واکنش قابل انجام است؟

$$SO_2(g)+H_2(g)\rightarrow H_2S(g)+O_2(g)$$
$$SO_2(g)+3H_2(g)\rightarrow H_2S(g)+2H_2O(l)$$

ماده:	$H_2S(g)$	$H_2O(l)$	$SO_2(g)$
انرژی آزاد استاندارد($kJ.mol^{-1}$):	-33.0	-273.2	-300.4

۸. به واکنش یک یون با آب یا یون های سازنده ی آب، **آبکافت** یا **هیدرولیز** می گویند. بر اساس معادله ی زیر (که در آن X در آن برابر F یا Cl است)، آیا $BF_3(g)$ و $BCl_3(g)$ هر دو در ۲۵°C آبکافت می شوند؟

$$BX_3+3H_2O(l)\rightarrow H_3BO_3(aq)+3HX(aq)$$

ماده:	$H_3BO_3(aq)$	$HF(aq)$	$HCl(aq)$	$H_2O(l)$	$BF_3(g)$	$BCl_3(g)$
انرژی آزاد استاندارد($kJ.mol^{-1}$):	-963.32	-276.48	-131.17	-273.2	-1093.28	-379.07

۹. در واکنش $HCOOH(l) \rightarrow CO(g) + H_2O(l)$، ΔH^o برابر ۱۵٫۷۹kJ و ΔS^o برابر ۲۱۵.۷J/K است. آیا تجزیه ی فرمیک اسید در دمای ۲۵°C خودبه‌خود است؟ ΔG^o آن را به دست آورید.

۱۰. در واکنش $3CHCl_3(l) + O_2(g) \rightarrow 2COCl_2(g) + 2HCl(g)$، ΔH^o برابر $-366kJ$ و ΔS^o برابر $340J.K^{-1}$ است. آیا تشکیل گاز سمی فسژن ($COCl_2$) از کلروفرم و اکسیژن در دمای ۲۵°C خودبه‌خود است؟ ΔG^o آن را به دست آورید.

۱۱. در واکنش تشکیل اتان از گاز هیدروژن و اتِن، اگر ΔH^o برابر $-136.98kJ$ باشد، الف) با استفاده از مقادیر جدول راست، انرژی آزاد استاندارد واکنش را به دست آورید. ب) با استفاده از مقادیر جدول چپ، آنتروپی مطلق واکنش را به دست آورید:

ماده:	$C_2H_6(g)$	$C_2H_4(g)$
انرژی آزاد استاندارد ($kJ.mol^{-1}$):	-32.89	$+68.12$

ماده:	$C_2H_6(g)$	$C_2H_4(g)$	$H_2(g)$
آنتروپی مطلق ($J.K^{-1}.mol^{-1}$):	229.5	219.5	130.6

۱۲. در واکنش $CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$ الف) با استفاده از مقادیر جدول سمت راست، آنتالپی استاندارد واکنش را به دست آورید. ب) با استفاده از مقادیر جدول سمت چپ، آنتروپی استاندارد واکنش را محاسبه کنید. ج) با استفاده از مقادیر به دست آمده در «الف» و «ب»، انرژی آزاد استاندارد واکنش را به دست آورید.

ماده:	$CH_3OH(g)$	$CO(g)$
آنتالپی تشکیل ($kJ.mol^{-1}$):	-238.6	-110.5

ماده:	$CH_3OH(g)$	$CO(g)$	$H_2(g)$
آنتروپی مطلق ($J.K^{-1}.mol^{-1}$):	126.78	197.9	130.6

۱۳. در واکنش $PCl_5(g) \rightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$، ΔH^o برابر ۹۲٫۵kJ و ΔS^o برابر ۱۸۲J/K است. الف) انرژی آزاد استاندارد این واکنش را در دمای ۲۵°C به دست آورید. آیا واکنش در این دما خودبه‌خود است؟ ب) انرژی آزاد استاندارد این واکنش را در دمای ۳۰۰°C (با فرض ثابت بودن ΔH^o و ΔS^o با افزایش دما) محاسبه کنید. آیا تغییری در خودبه‌خود بودن واکنش نسبت به دمای مورد الف مشاهده می کنید؟

انرژی آزاد گیبس و تعادل

۱۴. ΔG^o تبخیر آب در دمای ۲۵°C برابر ۸٫۵۸kJ است. ثابت تعادل این واکنش را در فشار ثابت محاسبه کنید.

۱۵. مقدار ΔG_f^o روی کربنات جامد ($ZnCO_3(s)$) برابر $-731.36kJ.mol^{-1}$ است. با استفاده از داده های جدول زیر، ثابت تعادل واکنش $ZnCO_3(s) \rightleftharpoons ZnO(s) + CO_2(g)$ را بیابید.

ماده:	$ZnO(s)$	$CO_2(g)$
انرژی آزاد استاندارد ($kJ.mol^{-1}$):	-318.19	-394.36

۱۶. مقدار ΔG_f^o اوره ($CO(NH_2)_2(s)$) برابر $-197.15 kJ.mol^{-1}$ اســـت. با اســـتفاده از داده های جدول زیر، ثابت تعادل واکنش $CO_2(g)+2NH_3(g) \rightleftharpoons H_2O(g)+CO(NH_2)_2(s)$ را بیابید.

۱۷. در واکنش $Br_2(l)+Cl_2(g) \rightleftharpoons 2BrCl(g)$، ΔG^o برابر $-1.80 kJ$ است. ثابت تعادل آن را محاسبه کنید.

۱۸. در واکنش $PCl_5(g) \rightarrow PCl_3(g)+Cl_2(g)$، K_p در دمای ۲۵°C برابر 1.8×10^{-7} است. ΔG^o را بیابید.

۱۹. ثابت تعادل واکنش $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g)+H_2S(g)$ برابر ۱,۱۰۸ است. با استفاده از مقادیر جدول زیر، ΔG_f^o $NH_4HS(s)$ را بیابید.

ماده:	$NH_3(g)$	$H_2S(g)$
انرژی آزاد استاندارد ($kJ.mol^{-1}$):	-16.7	-33.0

۲۰. در تعادل $HC_2H_3O_2(aq) \rightleftharpoons H^+(aq)+C_2H_3O_2^-$، K_a در دمای ۲۵°C برابر 1.8×10^{-5} است. ΔG^o را بیابید.

۲۱. در واکنش $H^+(aq)+OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O$، $\Delta H^o = -55.9 k$ و $\Delta S^o = +80.4 J.K^{-1}$ اســـت. مقدار K_w را برای واکنش $H_2O \rightleftharpoons H^+(aq)+OH^-(aq)$ بیابید.

۲۲. در واکنش $N_2(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ اگر K در دمای ۲۰۰۰ K برابر 4.08×10^{-4} و در ۱۱۲۵ K برابر 1.58×10^{-3} باشد، الف) تغییرات آنتالپی استاندارد واکنش در این محدوده ی دمایی را به دست آورید. ب) مقدار ثابت تعادل واکنش در دمای ۱۰۵۰ K چقدر است؟

۲۳. در واکنش $N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ K در دمای ۴۰۰°C برابر 1.6×10^{-4} و ΔH^o در دماهای حدود ۴۰۰°C برابر با $-32.6 kJ$ است. ثابت تعادل واکنش را برای دمای ۴۵۰°C بیابید.

فصل ٤: الکتروشیمی

الکترو شیمی؛ تلفیقی از الکتر سیته و شیمی. مبنای جریان های الکتریکی، بر الکترون می چرخد. در اینجا هم بنیان واکنش ها را از دیدگاه انتقال الکترون میان مواد بررسی خواهیم کرد. پس در ابتدا، چند مفهوم اساسی را بیاموزیم:

۴-۱ واکنش های اکسایش-کاهش (ردوکس)

تمامی واکنش های شیمیایی، با انتقال و جابه‌جایی الکترون همراه هستند. در تعریف واکنش های اکسایش-کاهش داریم که: به واکنشی که در آن، الکترون از یک گونه به گونه ی دیگر منتقل شود، واکنش ردوکس می گویند.

برای این که بفهمیم کدام ماده اکسایش می یابد و کدام کاهش، دو راه داریم. اول روش قدیمی آن است که بر اساس آن: ماده ای که اکسیژن بگیرد، **اکسایش** یافته است و ماده ای که اکسیژن از دست بدهد، **کاهش** (کلمات اکسایش و کاهش از این تعریف گرفته شده اند).

اما مطابق با تعریف جدید:

ماده ای که الکترون از دست بدهد، اکسایش و ماده که الکترون بگیرد، کاهش یافته است. بر همین اساس، می توانیم بگوییم: چون ماده ای که الکترون از دست می دهد، باعث کاهش ماده ی دیگر می شود، آن را **کاهنده** و چون ماده ای که الکترون می گیرد، باعث اکسایش ماده‌ی دیگر می شود، آن را **اکسنده** می نامیم.

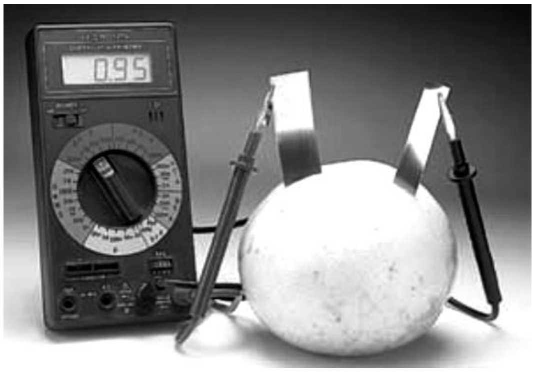
اکسایش (کاهنده)	کاهش (اکسنده)
اکسیژن بگیرد	اکسیژن از دست بدهد
الکترون از دست بدهد	الکترون بگیرد

برای دنبال کردن مسیر انتقال الکترون، می توانیم واکنش ها را به دو نیم واکنش اکسایش و کاهش تقسیم کنیم. به عنوان مثال واکنش $Cl_2(g)+2I^-(aq)\rightarrow 2Cl^-(aq)+I_2(s)$ را می توان به صورت زیر نوشت:

$$Ox:2I^-(aq)\rightarrow 2e^-+I_2(s)$$

$$Red:2e^-+Cl_2(g)\rightarrow 2Cl^-(aq)$$

به این نکته توجه داشته باشید که دو الکترونی که به کلر اضافه می شوند، همان دو الکترونی هستند که از یُد جدا شده اند و از جای دیگری نیامده اند. نکته ی دیگر این که واکنش اصلی در اینجا موازنه شده است. تعداد الکترون ها در نیم واکنش ها هم باید موازنه شده باشد.



۴-۲ سلول های الکتروشیمیایی

سلول های الکتروشیمیایی را می توان به دو دسته ی اصلی تقسیم کرد: اول این که از انتقال الکترونی که در واکنش ردوکس رخ می دهد، برق بگیریم (از سامانه کار بگیریم) و دوم اینکه با اعمال برق خارجی، باعث انجام یک واکنش شیمیایی شویم (بر روی سامانه کار انجام دهیم).

۴-۲-۱ سلول گالوانی (ولتایی)

در سلول های گالوانی، می خواهیم با استفاده از الکترونی که بین دو ماده رد و بدل می شود، جریانی از برق داشته باشیم. تصویر مقابل، یک سلول گالوانی ساده را به نمایش می گذارد. در این سلول، با استفاده از انتقال الکترون واکنش زیر، لامپ را روشن کرده ایم:

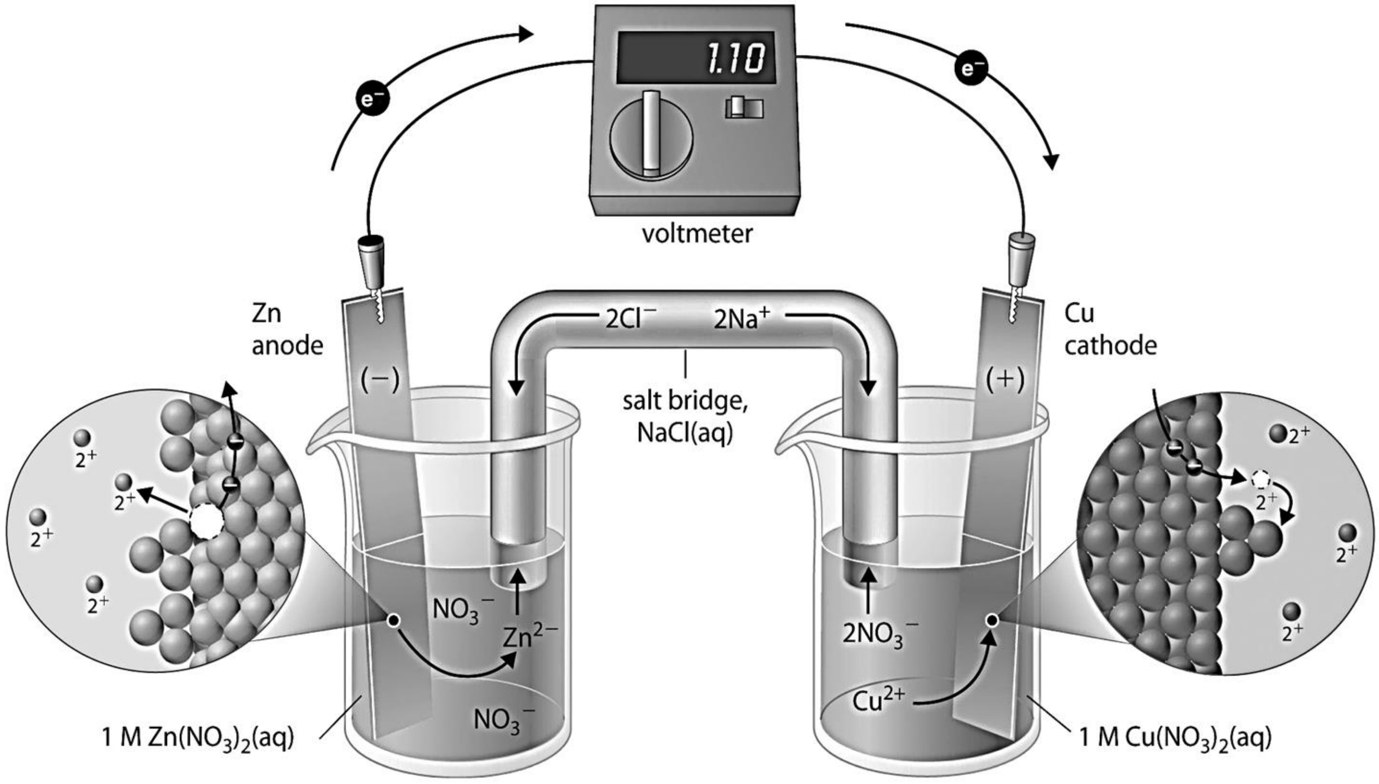
$$Zn(s)+Cu^{2+}(aq)\rightarrow Zn^{2+}(aq)+Cu(s)$$

بیایید مسیر انتقال الکترون در واکنش بالا را با استفاده از نیم واکنش ها دنبال کنیم:

$$Ox:Zn(s)\rightarrow Zn^{2+}+2e^{-}$$

$$Red:Cu^{2+}+2e^{-}\rightarrow Cu(s)$$

این یعنی الکترون ها از Zn به Cu در حال حرکت هستند. همین جا می توان یک نتیجه گرفت و آن اینکه در سلول های گالوانی، الکترون از آند (ماده ی در حال کاهش/ اکسنده) به سمت کاتد (ماده ی در حال اکسایش/کاهنده) حرکت می کند.



اما بیایید دقیق تر این فرایند را بررسی کنیم: الکترود روی (Zn) در این فرایند، الکترون از دست می داده و بار سطحی آن مثبت می شود. در اینگونه سلول ها باید تعادلی در بار های هر دو طرف داشته باشیم تا طول عمر سلول ما بیشتر شود. حال که بار سطحی روی مثبت شد، باید مقداری از این بار مثبت را از سطح خود دفع کند. برای این کار به الکترولیتی نیاز است تا بتواند یون های Zn^{2+} را جذب کند. به همین خاطر آن را درون محلولی از $Zn(NO_3)_2$ قرار می دهند.

از طرف دیگر، الکترود مس، الکترون می گیرد و بار سطحی اش منفی می شود. برای حفظ تعادل، باید باری مثبت از جنس خود مس بر روی آن بنشیند (یعنی Cu^{2+})؛ پس اینجا هم باید الکترولیتی داشته باشیم که بتواند این یون را آزاد کند. به همین خاطر الکترود مس را درون محلولی از $Cu(NO_3)_2$ قرار می دهند.

با این حال، محلول مربوط به الکترود روی تا حد معینی توان جذب یون های آن را دارد و محلول مربوط به الکترود مس نیز تا حد مشخصی می توان یون مس و یون نیترات را آزاد کند. برای این که از تجمع یون های اضافی درون سیستم جلوگیری کنیم، از **پل نمکی** استفاده می‌کنیم. پل نمکی لوله ای است که نمک های ساده مانند NaCl یا KBr را در خود جای داده است. آنیون های این نمک می توانند کاتیون های اضافی روی درون سیستم و از سر مثبت خود، یون های نیترات نیم سلول مس را جذب کنند.

نام گذاری سلول های ولتایی:

پیل‌های ولتایی یا گالوانی، به نحوی نام گذاری می شوند که با دیدن اسم آن بتوان آند و کاتد را مشخص کنیم. برای این کار، ابتدا اسم آند و سپس یک (|) که هر کدام از این خطها نشان دهنده ی مرز سامانه است، سپس یون مربوط به آند بعد از آن (||) که نشان دهنده ی پل نمکی بوده، سپس یون مربوط به کاتد و در آخر کاتد. به عنوان مثال پیل گالوانی که آند آن روی و کاتدش مس باشد را به صورت زیر نام گذاری می کنیم:

$$Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu$$

به پیلی که آند آن روی و کاتدش مس باشد، **پیل دانیل** نیز می‌گویند.

۴-۳ سلول های الکتروشیمیایی و برق

فرض کنید که یک تکه روی و یک تکه مس را مانند شکل صفحه ی پیش، با یک سیم به یکدیگر متصل کردیم. آیا الکترون ها خودبه‌خود از روی به مس در سیم حرکت می کنند؟ آیا برای این حرکت به نیرو نیاز ندارند؟ نیرویی که باعث به حرکت در آمدن الکترون ها (ایجاد جریان الکتریکی) می شود را **نیروی محرکه ی الکتریکی** می نامند. واحد آن ولت (V) است و آن را با emf نشان می دهند.

نیروی محرکه حاصل اختلاف انرژی پتانسیل الکتریکی میان دو الکترود است؛ درست همانند آب که اگر آن را در یک سرآزیری بریزیم، به خاطر شیب و نیروی جاذبه، از بالا رو به پایین حرکت خواهد کرد ← الکترون ها هم الکترود با انرژی پتانسیل بیشتر به سمت الکترود با انرژی پتانسیل کمتر حرکت می کنند. همان طوری که با استفاده از حرکت آب می توان توربین های برق را نیز به حرکت در آورد، با استفاده از حرکت الکترون ها هم جریان برق می گیریم. مقدار کاری که از حرکت الکترون ها می توانیم به دست آوریم، متناسب با تعداد الکترون هایی که در حال انتقال هستند و میزان اختلاف انرژی پتانسیل دو الکترود:

کار الکتریکی = تعداد الکترون ها (بار) × اختلاف انرژی پتانسیل

حال می توان گفت که هرچه اختلاف انرژی پتانسیل دو الکترود بیشتر باشد، کار الکتریکی بیشتری صورت می گیرد (جریان شدید تری از الکترون ها از آن عبور خواهند کرد). بر همین اساس، **گئورگ اهم** در سال ۱۸۲۶ رابطه ی کمی میان اختلاف انرژی پتانسیل الکتریکی (نماد آن امروزه E است اما در قدیم آن را با V نیز نشان می دادند) بر حسب ولت و جریان (I) بر حسب آمپر را به صورت زیر بیان کرد:

$$E(V)=IR$$

برای برقراری ارتباط میان تناسب ($V \alpha I$)، اهم از یک ثابت تناسب مانند R استفاده کرد که به آن مقاومت می گویند. نماد آن Ω است و واحد آن را «اهم» قرار داده اند. با این حساب و با توجه به رابطه ی بالا، ۱ ولت کار الکتریکی لازم است تا یک آمپر جریان الکتریکی بتواند از یک اُهم مقاومت عبور کند.

اگر بخواهیم نیروی محرکه ی الکتریکی (emf) یک پیل ولتایی را حساب کنیم، باید پتانسیل هر دو الکترود را داشته باشیم. برای به دست آوردن پتانسیل هر الکترود نیز باید واکنش کلی یک پیل را به دو نیم واکنش تقسیم کنیم:

$$Zn(s)+Cu^{2+}(aq)\rightarrow Zn^{2+}(aq)+Cu(s)$$

$$Ox: Zn(s)\rightarrow Zn^{2+}+2e^{-}$$

$$Red: Cu^{2+}+2e^{-}\rightarrow Cu(s)$$

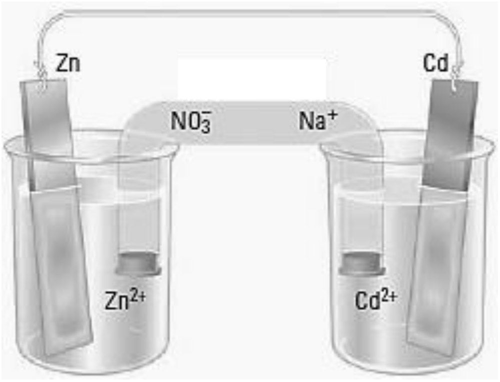
جدول ۴-۱ : پتانسیل استاندارد کاهشی مواد در محیط آبی و در دمای ۲۵

نیم واکنش های کاهشی عناصر		Eº (V)
$F_2(g) + 2\,e^-$	$\longrightarrow 2\,F^-(aq)$	+2.87
$H_2O_2(aq) + 2\,H_3O^+(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow 4\,H_2O(\ell)$	+1.763
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4\,H_3O^+(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow PbSO_4(s) + 6\,H_2O(\ell)$	+1.690
$Au^{3+}(aq) + 3\,e^-$	$\longrightarrow Au(s)$	+1.52
$MnO_4^-(aq) + 8\,H_3O^+(aq) + 5\,e^-$	$\longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 12\,H_2O(\ell)$	+1.51
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H_3O^+(aq) + 6\,e^-$	$\longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 21\,H_2O(\ell)$	+1.36
$Cl_2(g) + 2\,e^-$	$\longrightarrow 2\,Cl^-(aq)$	+1.358
$O_2(g) + 4\,H_3O^+(aq) + 4\,e^-$	$\longrightarrow 6\,H_2O(\ell)$	+1.229
$Br_2(\ell) + 2\,e^-$	$\longrightarrow 2\,Br^-(aq)$	+1.066
$NO_3^-(aq) + 4\,H_3O^+(aq) + 3\,e^-$	$\longrightarrow NO(g) + 6\,H_2O(\ell)$	+0.96
$OCl^-(aq) + H_2O(\ell) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Cl^-(aq) + 2\,OH^-(aq)$	+0.89
$Hg^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Hg(\ell)$	+0.8535
$Ag^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Ag(s)$	+0.7991
$Hg_2^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow 2\,Hg(\ell)$	+0.7960
$Fe^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.771
$I_2(s) + 2\,e^-$	$\longrightarrow 2\,I^-(aq)$	+0.535
$O_2(g) + 2\,H_2O(\ell) + 4\,e^-$	$\longrightarrow 4\,OH^-(aq)$	+0.401
$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Cu(s)$	+0.340
$Sn^{4+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.15
$2\,H_3O^+(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow H_2(g) + 2\,H_2O(\ell)$	0
$Sn^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Sn(s)$	−0.1375
$Ni^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Ni(s)$	−0.25
$PbSO_4(s) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	−0.3505
$Cd^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Cd(s)$	−0.403
$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Fe(s)$	−0.44
$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Zn(s)$	−0.763
$2\,H_2O(\ell) + 2\,e^-$	$\longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$	−0.8277
$Al^{3+}(aq) + 3\,e^-$	$\longrightarrow Al(s)$	−1.676
$Mg^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Mg(s)$	−2.356
$Na^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Na(s)$	−2.714
$K^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow K(s)$	−2.925
$Li^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Li(s)$	−3.045

حالا باید برای یافتن E هر واکنش (شیوه ی درست نمایش E در اینجا، Eº است. علامت o نشان دهنده ی شرایط استاندارد اندازه گیری می با شد)، باید Eº نیم واکنش ها را در جدول مقابل بیابیم و سپس با ا ستفاده از رابطه ی زیر، پتاذ سیل ا ستاندارد سلول گالوانی مان را محاسبه کنیم:

$$E^o_{cell} = E^o_{Cathode} - E^o_{Anode}$$

مثال ۴-۱: سلول گالوانی نمایش داده شده در شکل زیر، قادر است تا پتانسیلی برابر با $E^{o}_{cell}=0.36V$ را در شرایط استاندارد –مطابق با واکنش زیر- تولید کند:



$$Zn(s)+Cd^{2+}(aq)\rightarrow Zn^{2+}(aq)+Cd(s)$$

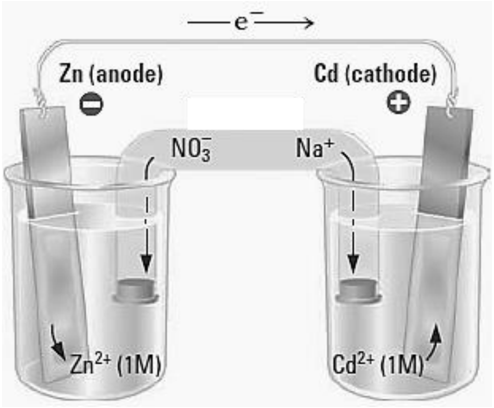
اگر پتانسیل استاندارد نیم سلول $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)$ برابر با $-0.76V$ باشد؛ مطلوب است:

الف) آند و کاتد این سلول را مشخص کنید.

ب) مسیر حرکت الکترون را در مدار بیرونی سلول مشخص کنید.

پ) پتانسیل استاندارد نیم سلول کادمیوم را به دست آورید.

پاسخ: اگر نیم واکنش ها را بنویسیم، می توانیم مسیر حرکت الکترون را پیدا کرده و از آن طریق گونه ی درحال اکسایش و گونه ی در حال کاهش را بیابیم:



$$Ox: Zn(s)\rightarrow Zn^{2+}(aq)+2e^-$$

$$Red: Cd^{2+}(aq)+2e^-\rightarrow Cd(s)$$

پیش تر از این گفتیم که در سلولهای گالوانی، گونه ای که اکسایش می یابد آند و گونه ای که کاهش می یابد، کاتد است. بنابراین الکترود روی آند و الکترود کادمیوم کاتد این سلول هستند.

برای به دست آوردن پتانسیل استاندارد نیم سلول کادمیوم نیز می توانیم از رابطه ی $E^{o}_{cell}=E^{o}_{Cathode}-E^{o}_{Anode}$ استفاده کنیم:

$$E^{o}_{cell}=E^{o}_{Cathode}-E^{o}_{Anode}$$

$$+0.36=E^{o}_{Cathode}-(-0.76)\Rightarrow E^{o}_{Cathode}=-0.40V$$

تمرین ۴-۱: مس می تواند مطابق با واکنش زیر، در واکنش با یون های نقره، نقره ی خالص تولید کند. همچنین از کارکرد این واکنش می توان به عنوان یک سلول گالوانی استفاده کرد:

$$Cu(s)+2Ag^{+}(aq)\rightarrow Cu^{2+}(aq)+2Ag(s)$$

الف) نیم واکنش های مربوط به این سلول را مشخص کنید.

ب) اکسنده، کاهنده، آند و کاتد را در این سلول مشخص کنید.

پ) اگر $E^{o}_{Cu(s)|Cu^{2+}(aq)}=-0.34$ و $E^{o}_{Ag(s)|Ag^{+}(aq)}=+0.79$، پتانسیل استاندارد پیل را به دست آورید.

۴-۴ استفاده از پتانسیل کاهشی استاندارد

همانطور که پیش تر دیدیم، نتایج محاسبه ی پتانسیل سلول در سلول های گالوانی را می توان در جدول ۵-۱ نشان داد. این جدول به جدول پتانسیل کاهشی استاندارد معروف است چراکه مقادیر ولتاژ نیم سلول های در حال کاهشی را نشان می دهد که نیم سلول در حال اکسایش آن ها هیدروژن است (پتانسیل هیدروژن را صفر در نظر می گیرند تا بتوانند سایر مقادیر درون جدول را نسبت به آن بسنجند). چند نکته ی مهم در مورد جدول ۵-۱:

۱- تمامی نیم واکنش ها به صورت کاهشی نوشته شده اند. از همین روی می توان گفت که تمام موادی که در سمت چپ هر نیم واکنش نوشته شده اند، عدد اکسایش بالاتری نسبت گونه هایی که در سمت راست نوشته شده اند دارند.

۲- تمامی نیم واکنش های جدول برگشت پذیر هستند. بسته به این که در چه شرایطی باشیم، هرکدام از مواد درون جدول می توانند به عنوان آند یا کاتد استفاده شوند. تا کنون هم دیده ایم که به عنوان مثال، هیدروژن می تواند اکسیژن بگیرد، اکسایش یابد و به یون هیدرونیوم تبدیل شود یا این که همین یون هیدرونیوم اکسیژن از دست بدهد، کاهش یابد و به مولکول هیدروژن تبدیل گردد.

۳- هرچه عدد پتانسیل کاهشی استاندارد مثبت تر باشد، گونه ی سمت چپ نیم واکنش، راحت تر کاهش می یابد. هرچه یک گونه توانایی کاهش بیشتری داشته باشد، اکسنده ی قوی تری است. بنابراین در جدول ۵-۱ می توان گفت که F_2 بهترین اکسنده اما Li^+ ضعیف ترین آن هاست. سایر اکسنده های قوی جدول ۵-۱ عبارتند از:

$$H_2O_2(aq)\,,\ PbO_2(s)\,,\ Au^{3+}(aq)\,,\ Cl_2(g)\,,\ O_2(g)$$

۴- هرچه عدد پتانسیل کاهشی استاندارد منفی تر باشد، تمایل نیم واکنش کاهش به وقوع کمتر و در عوض، تمایل نیم واکنش اکسایش به وقوع بیشتر است. هرچه در این جدول از بالا به پایین می آییم، تمایل به کاهنده بودن در نیم واکنش های اکسایش (نیم واکنش های برعکس درون جدول) بیشتر می شود. به همین خاطر می توان گفت که $Li(s)$ قوی ترین کاهنده و F^- ضعیف ترین آنهاست.

۵- در شرایط استاندارد، هر گونه ای که در سمت چپ نیم واکنش خود قرار داشته باشد، می تواند باعث اکسید شدن هرگونه‌ای که در سمت راست و زیر آن نیم واکنش باشد، شود. به عنوان مثال می توان گفت که $Fe^{3+}(aq)$ توانایی اکسید کردن گونه هایی مانند $K(s)$، $Mg(s)$، $Sn(s)$ و $Cu(s)$ را دارد.

۶- تغییر در ضرایب استوکیومتری مواد نیم واکنش ها، باعث تغییر در عدد پتانسیل کاهشی استاندارد نمی شود. به عنوان مثال اگر نیم واکنش $Fe^{3+}(aq)+e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$ از لحاظ کمی به $2Fe^{3+}(aq)+2e^- \rightarrow 2Fe^{2+}(aq)$ تبدیل کنیم، عدد E^o تغییر نخواهد کرد.

مثال ۴-۲: آیا فلز روی می تواند با محلولی یک مولار از یون نقره واکنش دهد؟ اگر پاسخ مثبت است، پتانسیل کاهشی استاندارد این واکنش را به دست آورید (برای حل سؤال از جدول ۴-۱ کمک بگیرید).

$Ag^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Ag(s)$
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow 2Hg(\ell)$
$Fe^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow Fe^{2+}(aq)$
$I_2(s) + 2e^-$	$\longrightarrow 2I^-(aq)$
$O_2(g) + 2H_2O(\ell) + 4e^-$	$\longrightarrow 4OH^-(aq)$
$Cu^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow Cu(s)$
$Sn^{4+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow Sn^{2+}(aq)$
$2H_3O^+(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow H_2(g) + 2H_2O(\ell)$
$Sn^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow Sn(s)$
$Ni^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow Ni(s)$
$PbSO_4(s) + 2e^-$	$\longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$
$Cd^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow Cd(s)$
$Fe^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow Fe(s)$
$Zn^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow Zn(s)$

پاسخ: ابتدا باید روی و نقره را در جدول پیدا کنیم. همانطور که در مقابل می بینید، روی پایین تر از نقره کاهش می یابد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که نقره اکسنده ی بهتری نسبت به روی است. به همین خاطر می توان گفت که ذرات Ag+ می توانند فلز روی را اکسید کنند. برای اینکه از این نتیجه گیری خود مطمئن شویم، Eo را به دست می آوریم. اگر مثبت بود، یعنی واکنش قابل انجام است:

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq,1M) + 2e^- \quad \cdot E^o = -0.763V$$

$$\underline{2[Ag^+(aq,1M) + e^- \rightarrow Ag(s)] \quad \cdot E^o = +0.80}$$

$$Zn(s) + 2Ag^+(aq,1M) \rightarrow Zn^{2+}(aq,1M) + Ag(s) \quad E^o = ?$$

$$E^o_{cell} = E^o_{cathode} - E^o_{Anode} = +0.80 - (-0.763) = +1.56V$$

تمرین ۴-۲: آیا قلع جامد می تواند با محلولی ۱ مولار از یون $Fe^{2+}(aq)$ واکنش دهد؟ اگر پاسخ مثبت است، پتانسیل کاهشی استاندارد این واکنش را به دست آورید (برای حل سؤال از جدول ۵-۱ کمک بگیرید).

۴-۵ پتانسیل کاهشی استاندارد و انرژی آزاد گیبس

پیش از این دیدیم که اگر علامت Eo یک سلول مثبت بود، واکنش قابل انجام و اگر منفی بود، واکنش انجام ناپذیر بود. از طرفی در فصل قبل نیز با کمیتی به نام انرژی آزاد گیبس آشنا شدید که آن هم قابل انجام بودن یا نبودن یک واکنش را پیش بینی می کرد. از آن جایی که هر دوی این کمیت ها (هم ΔG و هم Eo) هر دو به یک مسئله اشاره دارند، چندان تعجبی هم نخواهد بود که بتوانیم آن ها را به یکدیگر ربط دهیم.

در واقع انرژی آزاد گیبس، همانطور که از نام آن پیداست، یک انرژی است. انرژی مورد نیاز برای انجام کاری. این کار را واکنش ها از دید ترومودینامیکی، با تولید محصولات انجام می دادند؛ اما از دید الکتریکی، کار انجام شده باید با انتقال الکترون همراه باشد. یعنی جنس کار از جنس برق و الکترسیته باشد. *انرژی مورد نیاز برای انجام کار الکتریکی در یک سلول الکتروشیمیایی، از ضرب تعداد بارهای الکتریکی جابه‌جا شده در ولتاژ سلول (Eo) به دست می آید.*

در رابطه ای که در آخرین خط صفحه ی پیش به آن اشاره شد، تعداد بارهای الکتریکی خود از ضرب تعداد مول الکترون های جابه‌جا شده در بار جابه‌جا شده توسط هر یک مول الکترون (مقداری برابر با $9.64\times10^4 C/mol$) به دست می آید. مقدار $9.64\times10^4 C/mol$ را معمولاً گرد کرده و به صورت ۹۶۵۰۰C/mol نشان می دهند که این عدد، به افتخار مایکل فارادی –دانشمند شیمی-فیزیک انگلیسی- به **ثابت فارادی** (**F**) نام گذاری شده است. بنابراین کار الکتریکی به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\text{کار الکتریکی} = \underbrace{\overbrace{n}^{\text{تعداد مول الکترون}} \quad \underbrace{F}_{\text{ثابت فارادی}}}_{\text{تعداد بار الکتریکی}} \quad \overbrace{E^o_{cell}}^{\text{ولتاژ سلول}}$$

برخلاف پتانسیل کاهشی استاندارد سلول (ولتاژ سلول) که به ضرایب استوکیومتری بستگی نداشت، کار الکتریکی به این ضرایب بستگی دارد چراکه تعداد الکترون ها (n) با این ضرایب کم یا زیاد می شود. به بیانی دیگر هرچه واکنش دهنده ی بیشتری داشته باشیم، تعداد الکترون های منتقل شده بیشتر خواهد بود ← کار الکتریکی بیشتر می شود ← محصولات بیشتری به دست خواهیم آورد.

چون در اینجا کار الکتریکی را از انرژی لازم برای وقوع یک واکنش به دست آورده ایم، می توان در رابطه ی بالا به جای "کار الکتریکی" از ΔG استفاده کرد. این نکته را نیز باید مد نظر قرار داد که چون انرژی آزاد گیبس برای تمام واکنش های قابل انجام منفی است و E^o مثبت، یک منفی پشت فرمول قرار می دهیم:

$$\underset{-}{\Delta G} = \underbrace{nFE^o_{cell}}_{+} \rightarrow \Delta G = -nFE^o_{cell}$$

مثال ۴-۳: واکنش ردوکس زیر را در نظر بگیرید:

$$Zn^{2+}(aq) + H_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow Zn(s) + 2H_3O^+(aq)$$

با استفاده از داده های جدول ۴-۱، پتانسیل کاهشی استاندارد و انرژی آزاد گیبس را محاسبه کرده و مشخص کنید که آیا این واکنش خودبه‌خودی است یا خیر.

پاسخ: اولین قدم تقسیم واکنش کلی بالا، به نیم واکنش های تشکیل دهنده ی آن برای پیدا کردن آند و کاتد است. بنابراین داریم:

$$Red: Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s) + 2H_3O^+(aq)$$

$$Ox: H_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow 2H_3O^+(aq) + 2e^-$$

حالا پتانسیل های کاهشی استاندارد هر دو نیم واکنش را از جدول پیدا کرده و E^o_{cell} را به دست می آوریم:

$$E^o_{cell} = E^o_{Cathode} - E^o_{Anode} = -0.763 - 0 = -0.763V$$

تا به اینجای کار با منفی شدن E^o می توان گفت که عملاً واکنش غیرقابل انجام است. برای به دست آوردن انرژی آزاد گیبس نیز داریم:

$$\Delta G^o = -nFE^o_{cell} = -2\times96500\times(-0.763) = +147$$

تمرین ۴-۳: مقادیر ΔS^o را برای واکنش $\Delta H^o = -254kJ$ $Hg^{2+}(aq) + 2I^-(aq) \rightarrow Hg(l) + I_2(s)$ در شرایط استاندارد ترمودینامیکی به دست آورید (برای به دست آوردن آنتروپی می توانید از مقادیر E^o جدول ۴-۱ استفاده کنید).

۴-۶ E^o، ΔG^o و K^o

دیدیم که انرژی آزاد گیبس و پتانسیل کاهشی استاندارد هردو به یکدیگر مرتبط هستند (مطابق با رابطه ی $\Delta G^o = -nFE^o_{cell}$). از فصل قبل نیز به خاطر داریم که انرژی آزاد گیبس رابطه ی مستقیمی با لگاریتم ثابت تعادل واکنش ها دارد (مطابق با $\Delta G^o = -RT\ln K^o$). حالا بیایید این دو رابطه را برابر با یکدیگر قرار دهیم (چون هردو یک چیز را نشان می دهند):

$$-nFE^o_{cell} = -RT\ln K^o \Rightarrow E^o_{cell} = \frac{RT}{nF}\ln K^o$$

اگر ثابت جهانی گاز ها ($R = 8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}$) و ثابت فارادی ($F = 96500 J.mol^{-1}.V^{-1}$) و همینطور دمای استاندارد ($T = 298K$) را در رابطه ی بالا جایگذاری کنیم، به رابطه ی ساده تری که نشان دهنده ی ارتباط میان پتانسیل کاهشی استاندارد واکنش و ثابت تعادل آن باشد می رسیم:

$$E^0_{cell} = \frac{RT}{nF}\ln K^o = \frac{(8.314)(298)}{n(96500)}\ln K^o = \frac{0.0257V}{n}\ln K^o$$

$$\xrightarrow[\times 2.303]{(\ln \rightarrow \log)} E^o_{cell} = 2.303 \times \frac{0.0257V}{n}\ln K^o = \frac{0.0592V}{n}\log K^o$$

مثال ۴-۴: ثابت تعادل واکنش زیر را با استفاده از داده های جدول ۴-۱ به دست آورید:

$$Fe(s) + Cd^{2+}(aq) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + Cd(s)$$

پاسخ: پیش از هرچیز باید واکنش بالا را به دو نیم واکنش اکسایش-کاهش تبدیل کنیم تا آند و کاتد شناسایی شوند. بنابراین باید نوشت:

$$\begin{aligned} &Ox: Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^- \cdots E^o = -0.44V \\ &Red: Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd(s) \cdots E^o = -0.40V \end{aligned} \rightarrow E^o_{cell} = E^o_{Cathode} - E^o_{Anode} = -0.40 - (-0.44) = +0.04V$$

حال با جایگذاری عدد به دست آمده برای E^o در رابطه ی آن با ثابت تعادل، می توان مقدار عددی ثابت تعادل این واکنش را به دست آورد:

$$E^o_{cell} = \frac{0.0592}{n}\log K^o$$

$$\rightarrow 0.04 = \frac{0.0592}{2}\log K^o \rightarrow \log K^o = \frac{2 \times 0.04}{0.0592} = 1.35$$

$$\Rightarrow K^o = 10^{1.35} = 22$$

تمرین ۴-۴: با استفاده از پتانسیل کاهشی استاندارد داده شده در جدول ۴-۱، ثابت تعادل واکنش زیر را به دست آورید:

$$I_2(s)+Sn^{2+}(aq)\rightleftharpoons 2I^-(aq)+Sn^{4+}(aq)$$

۴-۷ تأثیر غلظت بر پتانسیل پیل

همه ی سلول های ولتایی (گالوانی) که پیش از این راجع به آن ها خوانده ایم، بر پایه ی واکنش های خودبه‌خود بنا شده اند که تا حد ممکن به سمت تولید فراورده ها پیش می روند. در حین وقوع واکنش، به تدریج از غلظت واکنش دهنده ها کاسته شده و به غلظت فراورده ها افزوده می شود؛ این کاهش در واکنش دهنده ها و افزایش در فراورده ها تا حدی پیش می رود که سامانه به حالت تعادل برسد و در این لحظه ولتاژ سلول به صفر می رسد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که ولتاژ سلول یا همان پتانسیل کاهشی استاندارد کل رابطه ی مستقیمی با غلظت مواد درون واکنش دارد. با توجه به آنچه در فصل پیش خوانده ایم داریم: $\Delta G=\Delta G^o+RT\ln Q$

به جای ΔG می توان از $-nFE$ و به جای ΔG^o می توان از $-nFE^o$ در این رابطه استفاده کرد:

$$-nFE=-nFE^o+RT\ln Q\xrightarrow{\div(-nF)}E=E^o-\frac{RT}{nF}\ln Q$$

اگر ثابت جهانی گاز ها ($R=8.314J.mol^{-1}.K^{-1}$) و ثابت فارادی ($F=96500J.mol^{-1}.V^{-1}$) و همینطور دمای استاندارد ($T=298K$) را در رابطه ی بالا جایگذاری کنیم، به رابطه ی ساده تری که نشان دهنده ی ارتباط میان پتانسیل کاهشی واکنش (ولتاژ سلول) و غلظت مواد است می رسیم:

$$E_{cell}=E^o_{cell}-\frac{0.0592V}{n}\log Q$$

این معادله به **معادله ی نرنست** معروف است. شاید بپرسید چرا این رابطه نشان دهنده ی رابطه ی میان ولتاژ پیل و غلظت است؟ در پاسخ باید گفت که همان طور که به خاطر ندارید! Q خارج قسمت واکنش نام داشته و نشان دهنده ی غلظت های لحظه ای مواد در یک تعادل شیمیایی است. به طوری که برای تعادل فرضی $aA+bB\rightleftharpoons cC+dD$ داریم:

$$Q=\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

مثال ۴-۵: در واکنش $Zn(s)+Ni^{2+}(aq)\rightarrow Zn^{2+}(aq)+Ni(s)$ که در یک سلول الکتروشیمیایی برقرار است، اگر $E^o_{cell}=0.51V$ باشد، در صورتی که غلظت Ni^{2+} برابر ۵ مولار و غلظت Zn^{2+} برابر ۰٫۰۵ مولار باشند، ولتاژ پیل را به دست آورید.

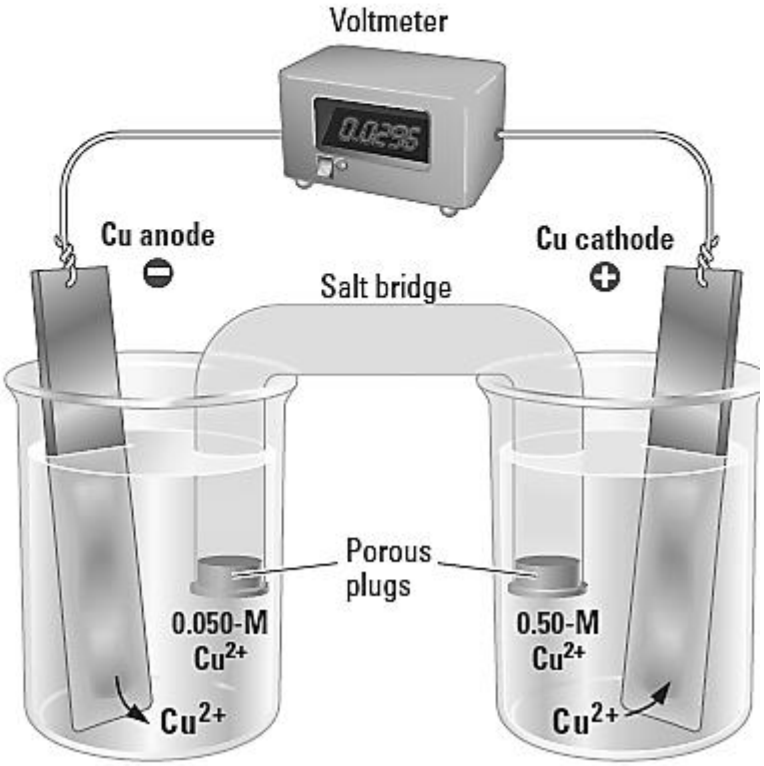
پاسخ: با استفاده از معادله ی نرنست به راحتی می توان پاسخ را به دست آورد (به خاطر داشته باشید که غلظت مواد جامد و مایع خالص ثابت است و نباید آن ها را در عبارت Q قرار داد:

$$E_{cell}=E^o_{cell}-\frac{0.0592V}{n}\log Q=0.51-\frac{0.0592V}{2}\log(\frac{0.05}{5})$$

$$\rightarrow E_{cell}=0.51-\frac{0.0592V}{2}\log(10^{-2})=0.051-\frac{0.0592V}{2}(-2)=0.57V$$

تمرین ۴-۵: پتانسیل سلول مثال قبل را در شرایطی که غلظت یون روی و یون نیکل به ترتیب برابر ۳ و ۰٫۰۱ مولار باشد به دست آورید.

۴–۲–۲ سلول های غلظتی



واکنش های مختلفی در سلول های گالوانی (۵-۲-۱) که پیش از این مورد مطالعه قرار گرفتند، ممکن است روی دهد. اما از آنجایی که دیدیم ولتاژ یک پیل می تواند به غلظت های آند و کاتد بستگی داشته باشد، می توانیم سلولی بسازیم که جنس آند و کاتد در آن هر دو یکسان باشد اما غلظت هایی متفاوت داشته باشند.

سلول الکترو شیمیایی را در نظر بگیرید که از دو الکترود مس با غلظت های مختلف تشکیل شده است (شکل بالا). اگر غلظت هر دو برابر بود (مثلا ۱ مولار) آن گاه E^o هر دو برابر $+۰٫۳۳۷V$ و E^o سلول صفر می شد. با این حال با وجود اینکه نیم واکنش های اکسایش و کاهش هر دو در پیل های غلظتی یکسان هستند، اما تفاوت میان غلظت ها، نیروی محرکه‌ی هر الکترود را از دیگری متمایز می کند. فرض کنید یون مس ۰٫۰۵M را به عنوان آند و یون مس ۰٫۵M را به عنوان کاتد در نظر گرفته ایم:

$$\text{Ox}: Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq, 0.05M) + 2e^-$$

$$\text{Red}: Cu^{2+}(aq, 0.5M) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$$

$$Cu^{2+}(aq, 0.5M) \rightarrow Cu^{2+}(aq, 0.05M)$$

برای به دست آوردن E این سلول می توان از معادله ی نرنست استفاده کرد:

$$E_{cell} = E^o_{cell} - \frac{0.0592}{2}\log\frac{[Cu^{2+}\downarrow]}{[Cu^{2+}\uparrow]}$$

$$\rightarrow E_{cell} = 0 - 0.0296 \times \log\frac{0.05}{0.5} \;(=10^{-1}) = 0 - 0.0296 \times (-1) = 0.0296V$$

همان طور که می بینید، پتانسیل سلول کاملاً به نسبت غلظت های به کار رفته برای الکترود ها بستگی دارد. بنابراین با تغییر غلظت، پتانسیل سلول نیز تغییر می کند. *در پیل های غلظتی، همیشه غلظت کمتر آند و غلظت بیشتر کاتد است؛*

مفاهیم کلیدی:

برخی از مفاهیم مهم این فصل، در زیر آورده شده است. این بخش مستقیماً از کتاب شیمی عمومی مورتیمر قرار داده شده است.

آند الکترودی است که در آن اکسایش انجام می شود.

کاتد الکترودی است که در آن کاهش انجام می شود.

پیل غلظتی پیل ولتایی ساخته شده از الکترود های یکسان اما با غلظت های متفاوت.

الکترولیز استفاده از جریان الکتریکی برای انجام تغییرات شیمیایی.

رسانش الکترولیتی رسانش الکترسیته در اثر حرکت یون ها در محلول یا در نمک های مذاب.

نیروی محرکه ی الکتریکی (الکتروموتوری) حاصل اختلاف پتانسیل بین دو الکترود در یک پیل ولتایی است. در تعریف دیگر، از آن به عنوان "بیان گر میل یک واکنش اکسایش-کاهش به وقوع" نیز یاد می شود.

قوانین فارادی قوانین بیان شده توسط فارادی که توصیف کننده ی روابط کمی میان مقدار الکترسیته ی به کار رفته و تغییر شیمیایی در یک الکترولیز است.

تغییرات انرژی آزاد گیبس برای یک پیل ولتایی، اندازه ی بیشینه ی کار قابل انجام توسط پیل است.

نیم سلول یا **نیم پیل** نیمی از یک پیل ولتایی که در آن اکسایش یا کاهش صورت می گیرد.

پیل ولتایی یا **پیل گالوانی** سلولی الکتروشیمیایی است که از یک واکنش شیمیایی برق تولید می کند.

***خوردگی** به طور کلی به از بین رفتن مواد توسط واکنش های شیمیایی اطلاق می شود اما در قالب تخصصی تر، به تغییر فاز جامدات فلزی بر اثر واکنش های الکتروشیمیایی گفته می شود.*

با وجود اینکه الکتروشیمی از زیرشاخه های شیمی شناخته می شود اما معمولاً مهندسان متالورژی و سرامیک راه ادامه ی تحصیل در زمینه ی خوردگی را پیش می گیرند. جالب است بدانید که هزینه های خوردگی در ایالات متحده سالانه ۱٫۷٪ تولید ناخالص داخلی را شامل می گردد.

مسائل فصل چهارم:

سلول های الکتروشیمیایی

۱. در یک پیل ولتایی، الف) چه نوع یون هایی به سمت آند حرکت می کنند؟ ب) چه نوع نیم واکنشی در آند صورت می گیرد؟ پ) آند چه علامتی دارد؟ ت) الکترون ها به آند وارد می شوند یا از آن خارج؟

۲. با وجود واکنش $Cu^{2+}(aq)+Zn(s) \rightarrow Cu(s)+Zn^{2+}(aq)$، چرا نمی توان با قرار دادن یک تکه مس و یک تکه روی به ترتیب در محلول های مس کلرید و روی کلرید، جریانی از برق به دست آورد؟

۳. یک سلول گالوانی با قرار دادن الکترود های $Pb(s)$ و $Zn(s)$ به ترتیب درون محلول های $Pb(NO_3)_2$ و $ZnCl_2$ ساخته شده است. از نمک $KNO_3(aq)$ نیز به عنوان پل نمکی استفاده شده است. الف) دیاگرام سلول را رسم کنید. ب) مسیر حرکت الکترون را مشخص کنید. پ) نیم واکنش های مربوط به آند و کاتد را بنویسید. ت) E^o سلول را به دست آورید.

۴. E^o هرکدام از پیل های الف) $Mg|Mg^{2+}||Sn^{2+}|Sn$ و ب) $Ni|Ni^{2+}||Cu^{2+}|Cu$.

۵. E^o پیل $U|U^{3+}||Ag^{+}|Ag$ برابر ۲,۵۸۸V است. با استفاده از نیروی الکتروموتوری پیل و E^o زوج Ag^+/Ag، E^o زوج U^{3+}/U را به دست آورید.

۶. E^o پیل $Cu|Cu^{2+}||Pd^{2+}|Pd$ برابر ۰,۶۵۰V است. با استفاده از نیروی الکتروموتوری پیل و E^o زوج Cu^{2+}/Cu، E^o نیم واکنش Pd^{2+}/Pd را محاسبه کنید.

۷. E^o هرکدام از واکنش های زیر را به دست آورده و خودبه‌خود بودن هریک را تعیین کنید:

$$\#1: I_2(s)+Mg(s) \rightarrow Mg^{2+}(aq)+2I^-(aq)$$
$$\#2: Ag(s)+Fe^{3+}(aq) \rightarrow Ag^+(aq)+Fe^{2+}(aq)$$
$$\#3: Sn^{2+}(aq)+2Ag^+(aq) \rightarrow Sn^{4+}(aq)+2Ag(s)$$
$$\#4: 2Zn(s)+O_2(g)+2H_2O(l) \rightarrow 2Zn^{2+}(aq)+4OH^-(aq)$$

E^o و انرژی آزاد گیبس

۸. پاسخ درست را از داخل پرانتز انتخاب کنید: در یک واکنش متمایل به تولید فراورده ها، E^o (بزرگتر/کوچکتر) از صفر و ΔG^o (بزرگتر/کوچکتر) از صفر است.

۹. برای هرکدام از واکنش های سؤال ۷، تغییرات انرژی آزاد گیبس را محاسبه کنید.

۱۰. در واکنش $N_2H_4(aq)+O_2(aq) \rightarrow N_2(g)+2H_2O(l)$، الف) اگر ΔG^o برابر $-598kJ$ باشد، E^o را به دست آورید. ب) اگر ضرایب استوکیومتری واکنش را دو برابر کنیم، ΔG^o و E^o چه تغییری می کنند؟ مقادیر جدید را به دست آورید.

۱۱. پتانسیل استاندارد سلولی که در آن منیزیم توسط برم اکسید شود($Br_2(l)+Mg(s) \rightarrow Mg^{2+}(aq)+2Br^-(aq)$)، برابر ۳,۴۵V می باشد. الف) تغییرات انرژی آزاد این واکنش را به دست آورید. ب) اگر ضرایب استوکیومتری واکنش را دو برابر کنیم، ΔG^o و E^o چه تغییری می کنند؟ مقادیر جدید را به دست آورید.

۱۲. اگر پتانسیل استاندارد سلول برای واکنش ۱ مول روی جامد و گاز کلر برابر ۲,۱۲V با شد، ابتدا معادله ی واکنش را نو شته و سپس تغییرات انرژی آزاد گیبس را در آن، محاسبه کنید.

۱۳. K و ΔG^o را برای واکنش میان $Cd(s)$ و $Cu^{2+}(aq)$ به دست آورید.

۱۴. K و ΔG^o را برای واکنش میان $I_2(s)$ و $Br^-(aq)$ به دست آورید.

۱۵. K و ΔG^o را برای واکنش میان $Cl_2(g)$ و $Br^-(aq)$ به دست آورید.

۱۶. K و ΔG^o را برای واکنش میان $Ag(s)$ و $Zn^{2+}(aq)$ به دست آورید.

۱۷. سلولی ولتایی با مشخصات زیر را در نظر بگیرید. با پیشرفت واکنش، توضیح دهید که مقادیر E_{cell}، K و ΔG^o چه تغییری می کنند؟

$$Cu^{2+}(aq,1M)+Zn(s) \rightarrow Cu(s)+Zn^{2+}(aq,1M) \quad E^o_{cell}=1.10V$$

۱۸. مقدار ثابت تعادل را برای واکنش $Ni(s)+Co^{2+}(aq) \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq)+Co(s)$ در صورتی که $E^o_{cell}=+0.046V$ باشد، به دست آورید.

تاثیر غلظت بر پتانسیل سلول

۱۹. پیل ولتایی $Zn(s)+Cd^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq)+Cd(s)$ را در نظر بگیرید. الف) پتانسیل سلول را محاسبه کنید. ب) اگر غلظت یون کادمیوم برابر ۲M و $E_{cell}=0.390$، غلظت یون روی را به دست آورید. پ) اگر غلظت یون کادمیوم برابر ۰,۰۶۸M و غلظت یون روی برابر ۱M باشد، پتانسیل سلول در این شرایط چقدر است؟

۲۰. سلول غلظتی $2Ag^+(aq)+Cd(s) \rightarrow 2Ag(s)+Cd^{2+}(aq)$ را در نظر بگیرید. الف) پتانسیل سلول را محا سبه کنید. ب) اگر غلظت یون کادمیوم برابر ۲M و غلظت یون نقره برابر ۰,۲۵M با شند، پتانسیل سلول چقدر است؟ پ) اگر $E_{cell}=1.25V$ و غلظت یون کادمیوم ۰,۱M باشند، غلظت یون نقره را در این شرایط به دست آورید.

پاسخ تمرین های فصل ۲

تمرین ۲-۱:

$$HC_3H_5O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_3H_5O_2^-$$

$$\frac{100M}{0.72} = \frac{0.25}{x?} \Rightarrow x = 0.0018$$

$$\rightarrow [H_3O^+] = [C_3H_5O_2^-] = 0.0018$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_3H_5O_2^-]}{[HC_3H_5O_2]} = \frac{(0.0018)(0.0018)}{(0.25-0.0018)} = 1.3\times10^{-5}$$

تمرین ۲-۲:

$$HC_3H_5O_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_3H_5O_3^-$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_3H_5O_3^-]}{[HC_3H_5O_3]} = \frac{(x)(x)}{(0.16)}$$

$$= 1.5\times10^{-4} \Rightarrow x = 4.9\times10^{-3}$$

تمرین ۲-۳: در درجه ی اول، چون غلظت های داده شده ی ما مولار است (در حجم ۱ لیتر) اما حجم کل محلول $150+300=450mL$ است، باید غلظت های مولار جدید را به دست آوریم:

$$[NH_4Cl] = \frac{150mL}{450mL}\times0.45M = 0.15M$$

$$[NaOH] = \frac{300mL}{450mL}\times0.30M = 0.20M$$

سپس معادله ی واکنش را می نویسیم (به یاد داشته باشیم که آمونیوم کلرید و سدیم هیدروکسید هردو الکترولیت قوی هستند):

$$\underbrace{NH_4Cl}_{0.15M} + \overbrace{NaOH}^{0.20M} \rightarrow NaCl + \overset{0.20M}{OH^-} + \underset{0.15M}{NH_4^+}$$

حالا یون های تشکیل شده در تعادل با یکدیگر قرار می گیرند:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

در این مرحله فرض می کنیم که واکنش به سمت چپ در حال کامل شدن است و غلظت آب نیز ثابت می باشد:

$$\underset{0.15-0.15=0M}{NH_4^+} + \overset{0.20-0.15=0.05M}{OH^-} \rightarrow \underset{0.15M}{NH_3}$$

حالا واکنش را معکوس کرده و فرض می کنیم که NH_3 تشکیل شده به یون های سازنده ی خود تبدیل می شود:

$$\underset{0.15-x}{NH_3} \rightleftharpoons \underset{+x}{NH_4^+} + \overset{0.5+x}{OH^-}$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \rightarrow 1.8\times10^{-5} = \frac{(x)(0.05+\cancel{x})}{(0.15-\cancel{x})} \Rightarrow x = 5.4\times10^{-5}$$

تمرین ۲-۴: سدیم هیدروکسید، الکترولیتی قوی است. بنابراین $[OH^-]=5.0\times10^{-3}$ می باشد:

$$[H^+][OH^-] = 1.0\times10^{-14}$$

$$\rightarrow [H^+](5.0\times10^{-3}) = 1.0\times10^{-14}$$

$$\rightarrow [H^+] = \frac{1.0\times10^{-14}}{(5.0\times10^{-3})} = 2.0\times10^{-12}M$$

تمرین ۲-۵:

$$[OH^-] = 3.0\times10^{-2}$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 3.0\times10^{-2}$$

$$\rightarrow pOH = -(\log 3.0 + \log 10^{-2}) = 1.5$$

از طرفی همان طور که در مثال ۳-۵ توضیح داده شد، می دانیم که در محلول های آبی $pH+pOH=۱۴$ بنابراین داریم:

$$pH + pOH = 14$$

$$\rightarrow pH + 1.5 = 14 \Rightarrow pH = 12.5$$

تمرین ۲-۶: ابتدا غلظت یون هیدروکسید را به دست می آوریم:

$$pH = 11.12$$

$$pH + pOH = 14 \rightarrow pOH = 14 - 11.12 = 2.88$$

$$pOH = -\log[OH^-] \rightarrow \log[OH^-] = -2.88$$

$$\Rightarrow [OH^-] = 10^{-2.88} = 1.32\times10^{-3}$$

با ثابت فرض کردن غلظت آب و صرف نظر از غلظت کم شده از B، داریم:

$$\underset{0.44M}{B} \rightleftharpoons \overset{1.32\times10^{-3}M}{BH^+} + \underset{1.32\times10^{-3}M}{OH^-}$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{(1.32\times10^{-3})^2}{0.44} = 4\times10^{-6}$$

تمرین ۲-۷: شیوه ی حل این سؤال مانند مثال ۳-۸ است با این تفاوت که در اینجا اثر یون مشترک در بازها رخ می دهد. چون غلظت آمونیاک بر حسب مولار (مول/۱۰۰۰ میلی لیتر) داده شده است، غلظت آمونیوم کلرید را نیز باید به مولار تبدیل کنیم:

$$\frac{0.02mol}{100mL} = \frac{xmol}{1000mL} \rightarrow x = 0.20mol$$

آمونیاک یک باز ضعیف است و طبق معادله ی $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ در آب یونیده می شود. از طرفی آمونیوم کلرید یک الکترولیت قوی است که تقریباً تمام غلظت خود را مطابق با معادله ی $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$ به یون های سازنده اش تبدیل می کند. به همین خاطر می توان غلظت NH_4^+ را در مواکنش اول، با غلظت آمونیوم کلرید برابر در نظر گرفت:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \rightarrow 1.8\times10^{-5} = \frac{(0.2)[OH^-]}{(0.15)}$$

$$\Rightarrow [OH^-] = 1.4\times10^{-5}$$

تمرین ۲-۸: با استفاده از معادله ی هندرسون-هاسل باخ داریم:

$$pOH = pK_b + \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$\rightarrow (14-9.5) = 4.5 = 4.74 + \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$\rightarrow \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = -0.24 \Rightarrow \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 0.57$$

بنابراین می توانیم بگوییم هر بافری که در آن نسبت غلظت یون آمونیوم به آمونیاک برابر ۰٫۵۷ باشد، پاسخ ما خواهد بود.

تمرین ۲-۹: در مورد اول، KCl از یون های K^+ و Cl^- تشکیل شده است. K^+ را می توان کاتیون حاصل از یک باز قوی مانند KOH و Cl^- را می توان آنیون حاصل از یک اسید قوی مانند HCl در نظر گرفت. بنابراین هیچ کدام از این یون ها توانایی هیدرولیز را ندارند و نتیجه می گیریم که محلول نمک KCl خنثی است.

در مورد دوم، NaF حاصل یون های Na^+ و F^- است. Na^+ را می توان کاتیون حاصل از یک باز قوی مانند NaOH در نظر گرفت. بنابراین این یون با آب واکنش نمی دهد و تاثیری بر اسیدی یا بازی بودن محلول ندارد. اما F^- را می توان آنیون حاصل از یک باز ضعیف مانند HF دانست. بنابراین میگوییم که محلول NaF به دلیل هیدرولیز F^-، بازی است.

در مورد سوم، $Zn(NO_3)_2$، متشکیل از یون های NO_3^- و Zn^{2+} است. NO_3^- را می توان حاصل از یک اسید قوی مانند HNO_3^- دانست ← پس در آب هیدرولیز نمی شود اما یون Zn^{2+} را که از یک باز ضعیف مانند $Zn(OH)_2$ به دست می‌آید، می تواند در آب هیدرولیز شود و خاصیت اسیدی داشته باشد. بنابراین می گوییم که محلول $Zn(NO_3)_2$ به دلیل هیدرولیز Zn^{2+}، اسیدی است.

در مورد آخر، NH_4CN از یون های NH_4^+ و CN^- به دست آمده است. NH_4^+ را می توان کاتیون حاصل از باز ضعیفی مانند آمونیاک دانست. CN^- را هم می توان آنیون حاصل از اسید ضعیفی مانند HCN دانست. بنابراین حتماً باید K_a و K_b این دو را با یکدیگر مقایسه کنیم تا به پاسخ درست برسیم. از آن جایی که K_b برای یون سیانید بزرگتر از K_a برای یون آمونیوم است، نتیجه می گیریم که غلظت این ماده در محلول بیشتر بوده و محلول نمک ما را بازی کرده است.

تمرین ۲-۱۰: سدیم پروپیانات ($NaC_3H_5O_2$) از دو یون سدیم (واکنش نمی‌دهد) و پروپیانات (حاصل یونش پروپیانیک اسید) تشکیل شده است. pH آن به دلیل واکنش ناپذیری سدیم، تنها به K_b آنیون پروپیانات وابسته است. برای به دست آوردن این K_b باید از K_a پروپیانیک اسید استفاده کنیم.

$$\#1: HC_3H_5O_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_3H_5O_2^-(aq) + H_3O^+$$

$$\#2: C_3H_5O_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HC_3H_5O_2(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.3\times10^{-5}} = 7.7\times10^{-10}$$

چون سدیم پروپیانات یک ترکیب یونی است، تمام غلظت خود را به یون های سازنده اش تبدیل می کند. بنابراین غلظت یون پروپیانات برابر ۰٫۰۲۵ مولار است (به دلیل ضعیف بودن پروپیانیک اسید و غلظت کمی که از یون پیوپیانات تولید می‌کند، از غلظت اضافه شده از یونش پروپیانیک اسید صرف نظر کرده‌ایم:

$$K_b = \frac{[HC_3H_5O_2][OH^-]}{[C_3H_5O_2^-]} = \frac{(x)(x)}{0.025 - x} = 7.6\times10^{-10}$$

$$\rightarrow [OH^-] = x = 4.35\times10^{-6}$$

حال با استفاده از غلظت به دست آمده برای یون هیدروکسید، می توان pOH و سپس pH را به دست آوریم:

$$pOH = -\log(4.35\times10^{-6}) = 5.36$$
$$pH = 14 - pOH = 14 - 5.36 = 8.63$$

تمرین ۲-۱۱: پس از ا ضافه کردن ۵۰ میلی لیتر از سود (**الف**)، تعداد مول های OH^- برابر با تعداد مول های H^+ اولیه می شود:

$$molOH^-? = (0.05L)(0.1\frac{mol}{L}) = 5\times10^{-3} molOH^-$$

در این حالت و با این تعداد مول از یون هیدروکسید، تمام یون های پروتون موجود در محلول خنثی می شوند. در حالت خنثی نیز pH=۷ است. همانطور هم که پیش از این گفتیم، نقطه ی هم ارزی در تیتراسیون یک اسید قوی و یک باز قوی در pH=۷ رخ می دهد.

اما پس از ا ضافه کردن ۵۰٫۲ میلی لیتر از NaOH (**ب**)، عده ی مول های یون هیدروکسید برابر با 5.02×10^{-3} می شود:

$$molOH^-? = (0.0502L)(0.1\frac{mol}{L})$$
$$= 5.02\times10^{-3} molOH^-$$

در اینجا اگر بخواهیم pH را حساب کنیم و این مقدار را از مقدار اولیه ی یون های پروتون کم کنیم، عدد ما منفی می شود (چون تعداد مول های اولیه ی پروتون کوچکتر و برابر با 5×10^{-3} می گردد. پس حالا باید به جای غلظت پروتون، غلظت یون هیدروکسید را به دست آوریم و از آن طریق با محاسبه ی pOH، pH محلول به دست آید.

$$[OH^-] = \frac{(5.02\times10^{-3}) - (5\times10^{-3})[mol]}{0.05 + 0.0502[L]}$$

$$= 2\times10^{-4} M$$

$$\rightarrow pOH = -\log(2\times10^{-4}) = 3.70$$
$$, pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 14 - 3.70 = 10.30$$

می بینید که با اضافه کردن ۰٫۰۲ میلی لیتر از سود به محلولی که به نقطه ی هم ارزی رسیده بود، عدد pH از ۷ به ۱۰٫۳ پرش کرد.

تمرین ۲-۱۲: با اضافه کردن ۵۰ میلی لیتر از سود (**الف**)، دقیقاً مقدار باز مورد نیاز برای خنثی کردن تمام هیدروژن های اسیدی و استیک اسید را به سامانه وارد کرده ایم (5×10^{-3} مول باز برای خنثی کردن 5×10^{-3} مول استیک اسید). با این حساب، به نقطه ی هم ارزی رسیده‌ایم و در این نقطه غلظت یون استات برابر با:

$$[CH_3COO^-] = \frac{5\times10^{-3} mol}{0.1L} = 0.05M$$

پیش تر نیز گفتیم که pH در نقطه ی هم ارزی، به هیدرولیز یون استات بستگی دارد (واکنش یون استات با آب). واکنش این باز مزدوج با آب، تولید یون هیدروک سید و ا ستیک ا سید خواهد

کرد. اما در اینجا بخاطر بالا بودن غلظت یون هیدروکسید (که از طرف اضافه کردن سود هم تأمین شده است)، محلول ما بازی می شود:

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + \underline{OH^-(aq)}$$

حال با داشتن K_a استیک اسید و مشخص بودن K_w، می توان K_b را به دست آورد. سپس غلظت یون هیدرکسید و بعد pH به راحتی محاسبه می شوند.

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.6\times10^{-10}$$

$$K_b = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \rightarrow 5.6\times10^{-10} = \frac{(x)(x)}{0.05 - \not{x}}$$

$$\Rightarrow [OH^-] = x \cong 5.3\times10^{-6}$$

$$\rightarrow pOH = -\log(5.3\times10^{-6}) = 5.28$$
$$\Rightarrow pH = 14 - 5.28 = 8.72$$

با اضافه کردن ۰,۰۲ میلی لیتر $NaOH$ بیشتر (**ب**) نسبت به مرحله ی قبل، همانطور که پیش تر نیز گفته شد، وابستگی pH از هیدرولیز یون استات قطع و این بار وابسته به تعداد یون های هیدروکسید باقی مانده می شود. چراکه اگر ۵۰,۲ میلی لیتر سود به محلول اضافه کنیم، ۵۰ میلی لیتر آن با استیک اسید خنثی می شود اما ۰,۰۲ میلی لیتر باقی مانده، به خاطر قوی بودن $NaOH$، تماماً یون های هیدروکسید و سدیم وارد محلول می کنند. بنابراین تعداد مول های باقی مانده ی هیدروکسید را به راحتی می توان به دست آورد:

$$molOH^-? = (0.2\times10^{-3}L)(0.1\frac{mol}{L}) = 0.2\times10^{-4}$$

$$\rightarrow [OH^-] = \frac{0.2\times10^{-4}mol}{0.1002L} \cong 2\times10^{-4}M$$

$$\rightarrow pOH = -\log(2\times10^{-4}) = 3.70$$
$$\Rightarrow pH = 14 - 3.70 = 10.30$$

تمرین ۲-۱۳: ابتدا باید وزن داده شده را به غلظت $AgCl$ در محلول تبدیل کنیم:

$$molAgCl? = 0.00188g \times \frac{1mol}{143g}$$
$$= 1.31\times10^{-5} molAgCl$$

چون حجم حلال ۱ لیتر است، مول این ماده با مولار آن یکسان می شود. از طرفی این ترکیب یونی به یک میزان به یون های سازنده اش تبدیل می شود. پس به همین میزان هم در تعادل زیر، یون داریم:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$
$$\rightarrow K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = (1.31\times10^{-5})^2$$

$$= 1.7\times10^{-10}$$

تمرین ۲-۱۴: نکته ی مورد توجه در این سؤال، این است که باید غلظت مواد را به توان ضریب مولی آن ها برسانیم:

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}$$
$$K_{sp} = [Ag^+]^2[CrO_4^-] = (7.8\times10^{-5})^3 = 1.9\times10^{-12}$$

تمرین ۲-۱۵:

الف:

$$Q = (1\times10^{-5})(1\times10^{-5}) = 1\times10^{-10}$$

از آن جایی که $Q_{sp} < K_{sp}$ شده است، رسوب دهی نداریم.

ب: برای اینکه رسوب دهی داشته باشیم، باید $Q_{sp} \ge K_{sp}$.
بنابراین با استفاده از K_{sp} می توانیم غلظت مورد نیاز یون کلر برای تشکیل رسوب را به دست آوریم:

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$
$$\rightarrow 1.8\times10^{-10} = (1\times10^{-5})[Cl^-]$$
$$\rightarrow [Cl^-] = \frac{1.8\times10^{-10}}{1\times10^{-5}} = 1.8\times10^{-5}M$$

تمرین ۲-۱۶: در قسمت الف، با استفاده از حاصل ضرب انحلال پذیری در تعادل بین جامد ته نشین شده و یون های حل شده (بدون یون مشترک) می توانیم جواب را به دست آوریم. در قسمت ب، با $pH=11$، غلظت بسیار بالایی از یون هیدروکسید

قبل از اضافه کردن منگنز (II) هیدروکسید داریم (یون مشترک).
بعد از اضافه کردن $Mn(OH)_2$، دو منبع برای یون هیدروکسید به وجود می آید: یکی هیدروکسید هایی که از قبل در محلول بودند و دیگری هیدروکسید های حاصل از انحلال $Mn(OH)_2$.

الف: تعادل زیر برقرار است:

$$Mn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq)+2OH^-(aq)$$

$$K_{sp}=[Mn^{2+}][OH^-]^2=(x)(2x)^2=1.9\times10^{-13}$$

در اکثر مسائلی که تا به اینجا حل کرده ایم، ضریب مواد در تعادل یکسان بود و به همین دلیل غلظت های برابر داشتند اما در اینجا ضریب یون هیدروکسید ۲ است. پس ۲ برابر یون منگنز غلظت دارد. ضمن این که در عبارت ثابت تعادل، باید غلظت ها را به توان ضرایب استوکیومتری می رساندیم.

$$\rightarrow 4x^3=1.9\times10^{-13}$$

$$\rightarrow x=\sqrt[3]{\frac{1.9\times10^{-13}}{4}}=3.6\times10^{-5}M$$

ب: اینجا شرایطی مشابه مثال ۳-۱۶ داریم با این تفاوت که حالا به جای اسید، باز تولید کننده ی یون مشترک است. پس بیایید ابتدا غلظت یون هیدروکسید حاصل از باز را محاسبه کنیم:

$$pH=11\rightarrow pOH=3$$

$$\rightarrow 3=-\log[OH^-]\Rightarrow[OH^-]=1\times10^{-3}M$$

حال اگر غلظت منگنز (II) هیدروکسید را که با توجه به توضیحات مثال ۳-۱۶ با غلظت یون منگنز برابر است، S در نظر بگیریم، می توانیم جدولی مشابه آن مثال را نیز در اینجا تشکیل دهیم:

$Mn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq)+2OH^-(aq)$		
غلظت اولیه (مولار)	۰	1×10^{-3}
تغییر غلظت ها با آغاز واکنش (مولار)	+S	+۲S
غلظت ها در تعادل (مولار)	S	$۲S+1\times10^{-3}$

حالا از حاصل ضرب انحلال پذیری استفاده می کنیم تا S را به دست آوریم (در اینجا هم مانند مثال ۲-۱۶ چون غلظت یون هیدروکسید تولید شده از انحلال $Mn(OH)_2$ بسیار کمتر از غلظت یون هیدروکسید ابتدایی است، می توان از مقدار آن صرف نظر کرد. پس داریم:

$$K_{sp}=[Mn^{+}][OH^-]^2=(S)(1\times10^{-3})^2=1.9\times10^{-13}$$

$$\rightarrow S\cong\frac{1.9\times10^{-13}}{1\times10^{-6}}=1.9\times10^{-7}M$$

تمرین ۲-۱۷: مانند مثال ۲-۱۸ ابتدا واکنش هایی را که حاصل جمع آن ها واکنش کلی را نشان می دهد می نویسیم و سپس ثابت تعادل واکنش اصلی را به دست می آوریم:

$$AgBr(s)\rightleftharpoons Ag^+(aq)+Cl^-(aq)\quad K_{sp}=1.8\times10^{-10}$$

$$Ag^+(aq)+2S_2O_3^{2-}(aq)\rightleftharpoons[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq)\quad K_f=2\times10^{13}$$

$$AgCl(s)+2S_2O_3^{2-}(aq)\rightleftharpoons[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq)+Cl^-(aq)$$

$$K=K_{sp}\times K_f=3.6\times10^3$$

چون ثابت تعادل به دست آمده برای واکنش ملی انحلال عددی بزرگ است، می توان گفت که این واکنش به سمت راست و تولید محصول بیشتر (انحلال بیشتر) پیش می رود.

پاسخ تمرین های فصل ۳

تمرین ۳-۱: الف:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$
$$\rightarrow \Delta H = -2143.2kJ + [(-4mol)(8.314\frac{J}{K.mol})(298.2K)$$
$$\rightarrow \Delta H = -2143.2kJ - 9.91kJ = -2153.1kJ$$

تمرین ۳-۱: ب:

$$\Delta H = [\Delta H_f(B_2O_3) + 3\Delta H_f(H_2O)] - [\Delta H_f(B_2H_6)]$$
$$\rightarrow -2153.1 = [(-1264.0) + (3\times(-285.9))] - [\Delta H_f(B_2H_6)]$$
$$\rightarrow \Delta H_f(B_2H_6) = +31.4kJ$$

تمرین ۳-۲: الف:

$$\Delta S^o = \left((2mol\times S^o{}_{CO}) + (1mol\times S^o{}_{O_2})\right) - (2mol\times S^o{}_{CO_2})$$
$$\rightarrow \Delta S^o = ((2\times197.67) + (1\times205.13)) - (2\times213.74)[J.K^{-1}.mol^{-1}]$$
$$\Rightarrow \Delta S^o = 172.99J.K^{-1}$$

تمرین ۳-۲: ب:

$$\Delta S^o = (1mol\times S^o{}_{NaCl(aq)}) - (1mol\times S^o{}_{NaCl(s)})$$
$$\rightarrow \Delta S^o = (1\times115.5) - (1\times72.13)[J.K^{-1}]$$
$$\Rightarrow \Delta S^o = 43.37J.K^{-1}$$

تمرین ۳-۲: پ:

$$\Delta S^o = \left((1mol\times S^o{}_{MgO}) + (1mol\times S^o{}_{CO_2})\right) - (1mol\times S^o{}_{MgCO_3})$$
$$\rightarrow \Delta S^o = ((2\times26.94) + (1\times213.74)) - (1\times65.7)[J.K^{-1}]$$
$$\Rightarrow \Delta S^o = 174.98J.K^{-1}$$

تمرین ۳-۳: ابتدا با استفاده از مقادیر ΔH^o و ΔS^o داده شده در صورت سؤال، آنتالپی ا ستاندارد واکنش را به د ست آورده و سپس به محاسبه ی ثابت تعادل می پردازیم:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$
$$\rightarrow \Delta G^o = 180.5kJ - (298.15)(0.024772kJ.K^{-1})$$
$$\Rightarrow \Delta G^o = 173.115kJ$$

توجه داشته باشید که اعداد مطرح شده در صورت سؤال برحسب ژول (J) بوده اند که برای راحتی و استفاده کردن انرژی آزاد، آن ها را به کیلوژول (kJ) تبدیل کردیم:

$$\Delta G^o = -5.709\log K \rightarrow \log K = \frac{173.115}{-5.709} = -30.32$$
$$\Rightarrow K = 10^{-30.32} = 4.78\times10^{-31}$$

این اعداد ن شانگر این ا ست که این واکنش تعادلی در حالت رفت پیشرفت خوبی ندارد و تقریباً انجام نمی شود (هم انرژی آزاد مثبت شد و هم عدد ثابت تعادل بسیار کم).

تمرین ۳-۴: با داشتن ΔH^o که از طریق مثال ۳-۵ به دست آوردیم می توان ثابت تعادل دمای ۸۰۰ درجه را نیز به دست آورد. به خاطر داشته باشید که از بین دو ثابت تعادل دیگر، اگر ۱٫۶۶ را انتخاب کردید، چون در ۸۰۰ درجه کمتر است، باید ثابت این د ما را K_1 در نظر بگیریم. ا ما اگر ۰٫۶۳ را انتخاب کرد ید، چون ثابت دمای ۸۰۰ درجه بیشتر است، باید آن را به عنوان K_2 در نظر گرفت. ما در اینجا از ۰٫۶۳ استفاده می کنیم:

$$\log(\frac{K_2}{K_1}) = \frac{\Delta H^o}{2.303R}(\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2})$$
$$\rightarrow \log(\frac{K_2}{0.63}) = \frac{3.33\times10^4}{2.303\times8.314}(\frac{1073-973}{973\times1073})$$
$$\rightarrow \log(\frac{K_2}{0.63}) = \underbrace{\frac{3.33\times10^4}{19.5}(\frac{100}{1.044\times10^6})}_{0.167}$$
$$\rightarrow \left(\frac{K_2}{0.63}\right) = 1.47 \Rightarrow K_2 = 0.93$$

پاسخ تمرین های فصل ٤

تمرین ۴-۱:

الف:

$$Cu(s)+2Ag^{+}(aq)\rightarrow Cu^{2+}(aq)+2Ag(s)$$

$$Ox: Cu(s)\rightarrow Cu^{2+}(aq)+2e^{-}$$

$$Red: 2Ag^{+}(aq)+2e^{-}\rightarrow 2Ag(s)$$

ب) مس الکترون از دست داده است؛ بنابراین اکسایش یافته است و چون باعث کاهش نقره می شود، کاهنده نیز هست. نقره الکترون گرفته است؛ بنابراین کاهش یافته است و چون باعث اکسایش مس می شود، اکسنده نیز نام دارد. گونه ای که اکسایش می یابد، آند است و گونه ای که کاهش می یابد، کاتد. بنابراین اینجا مس آند و نقره کاتد است.

پ)

$$E^{o}_{cell}=E^{o}_{Cathode}-E^{o}_{Anode}$$

$$E^{o}_{cell}=+0.79-(-0.34)=1.13V$$

تمرین ۴-۲: یون آهن سمت چپ نیم واکنش کاهشی است اما پایین تر از فلز قلع در جدول قرار دارد. به همین خاطر می توان پیش بینی کرد که یون آهن توانایی اکسید کردن فلز قلع را ندارد. این را با به دست آوردن E^o نیز می توان اثبات کرد:

$$Sn(s)\rightarrow Sn^{2+}(aq)+2e^{-}\quad E^{o}=-0.14V$$

$$Fe^{2+}(aq)+2e^{-}\rightarrow Fe(s)\quad E^{o}=-0.44V$$

$$Sn(s)+Fe^{2+}(aq)\rightarrow Sn^{2+}(aq)+Fe(s)\quad E^{o}=?$$

$$E^{o}_{cell}=E^{o}_{cathode}-E^{o}_{Anode}=-0.44-(-0.14)=-0.30V$$

با منفی به دست آمدن پتانسیل کاهشی استاندارد سلول می توان نتیجه گرفت که چنین سلولی کار نخواهد کرد و چنین واکنشی انجام نخواهد شد.

تمرین ۴-۳: پیش از هر چیز با ید واکنش کلی را برای پیدا کردن آند و کاتد به دو نیم واکنش تقسیم کنیم. پس داریم:

$$Red: Hg^{2+}(aq)+2e^{-}\rightarrow Hg(l)\quad E^{o}=+0.85V$$

$$Ox: 2I^{-}(aq)\rightarrow I_2(s)+2e^{-}\quad E^{o}=+0.53$$

$$E^{o}_{cell}=E^{o}_{Cathode}-E^{o}_{Anode}=+0.85-0.53=+0.32V$$

حالا با داشتن E^o سلول می توانیم انرژی آزاد گیبس را به دست آوریم:

$$\Delta G^{o}=-nFE^{o}_{cell}=-2\times 96500\times 0.32=61760kJ$$

مقدار انرژی آزاد به دست آمده را در رابطه ی آن که در فصل ۴ آموختیم می گذاریم (آنتالپی «۲۵۴-» و دما «شرایط استاندارد ترمودینامیکی یعنی دمای ۲۵ درجه سانتی گراد» در صورت سؤال داده شده اند):

$$\Delta G^{o}=\Delta H^{o}-T\Delta S^{o}$$

$$\rightarrow \Delta S^{o}=\frac{\Delta H^{o}-\Delta G^{o}}{T}$$

$$=\frac{-254-61760}{298}\cong -208kJ.K^{-1}$$

تمرین ۴-۴: ابتدا باید معادله واکنش را به نیم واکنش های اکسایش و کاهش تقسیم کنیم. برای این کار داریم:

$$Red: I_2(s)+2e^{-}\rightarrow 2I^{-}(aq)\cdots E^{o}=+0.53$$

$$Ox: Sn^{2+}(aq)\rightarrow Sn^{4+}+2e^{-}\quad E^{o}=+0.15V$$

$$E^{o}_{cell}=E^{o}_{Cathode}-E^{o}_{Anode}=+0.53-0.15=+0.38V$$

حالا با داشتن E^o واکنش به راحتی می توانیم ثابت تعادل آن را محاسبه کنیم:

$$E^{o}_{cell}=\frac{0.0592}{n}\log K^{o}$$

$$\rightarrow 0.38=\frac{0.0592}{2}\log K^{o}$$

$$\rightarrow \log K^{o}=\frac{2\times 0.38}{0.0592}=12.83$$

$$\Rightarrow K^{o}=10^{12.83}\cong 10^{13}$$

تمرین ۴-۵:

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{0.0592V}{n}\log Q$$

$$= 0.51 - \frac{0.0592V}{2}\log(\frac{3}{0.01})$$

$$\rightarrow E_{cell} = 0.51 - \frac{0.0592V}{2}\log(300)$$

$$= 0.051 - \frac{0.0592V}{2}(2.47) = 0.47V$$